การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง บริเวณชายฝั่งอ่าวไทยตอนบน

ปริญญานิพนธ์

ของ

สัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2553

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง บริเวณชายฝั่งอ่าวไทยตอนบน

ปริญญานิพนธ์

ของ

สัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2553

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง บริเวณชายฝั่งอ่าวไทยตอนบน

บทคัดย่อ

ของ

สัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาการวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

เมษายน 2553

สัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ. (2553). *การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงบริเวณชายฝั่งอ่าวไทยตอนบน*. ปริญญานิพนธ์ วท.ม.(ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: ดร.นิตินัย อุดมกัน, ดร.จักรพงษ์ แก้วขาว.

ในงานวิจัยนี้ ได้นำเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคการวัดการวาวรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน (EDXRF) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) การถ่ายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟโดยอิเล็กตรอนไร้คู่ (ESR) มาใช้ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง ดำเนินการทดลองโดยแบ่งตัวอย่างนำไปเผาในบรรยากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 300 – 900 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่าเมื่อให้ความร้อนมากกว่า 400 องศาเซลเซียสขึ้นไปแก่ผงตัวอย่างเปลือกหอยทะเลทั้งสองชนิด มันจะเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ส่วนสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแถบการดูดกลืนของคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) เมื่อให้ความร้อน และความเข้มของแถบการดูดกลืนของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่เพิ่มขึ้น และจากสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟโดยอิเล็กตรอนไร้คู่ และได้มีการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ของแฮมิลโทเนียน

คำสำคัญ: หอยแครง หอยลาย อราโกไนท์ แคลไซท์ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.

THE STUDY ON PHYSICAL PROPERTIES OF SEA-SNAIL SHELLS: *PAPHIA UNDULATA* AND *ARCA GRANULOSE* IN THE SHORE AREA OF THE UPPER PART OF THE GULF OF THAILAND

AN ABSTRACT

BY

SOMRITH KURUTHOMJARU

Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Master of Science Degree in Physics

At Srinakharinwirot University

April 2010

Somrith Kuruthomjaru. (2010). *The Study on Physical Properties of Sea-snail Shells : Paphia Undulata and Arca Granulos in the Shore Area of the Upper Part of the Gulf of Thailand*. Master thesis, M.Sc.(Physics). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr.Nitinai Udomkan, Dr.Jakapong Kaewkhao.

In this research, the X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Electron Spin Resonance (ESR) analysis were used for the characterization of thermal decomposition process of *Paphia undulata* (*P.undulata*) and *Arca granulose* (*A.granulose*) samples. The shell was ground into fine powder. A set of samples each separately annealed for 2h in air atmosphere at 300, 400, 500, 600, 700, 800 and 900 ^{o}C, respectively. It was found that when the *P.undulata* and *A.granulose* samples were annealed at a temperature higher than 400^{o}C, it results in an irreversible phase transformation from aragonite to calcite within the $CaCO_3$ lattice. All samples have been confirmed using XRD pattern. All samples, the FTIR spectra show that, after an annealing, the relative intensities of CO_3^{2-} absorption band and the intensities of OH^- absorption band increased. At room temperature the ESR spectra of mineral exhibit a sextet hyperfine pattern characteristic of Mn^{2+}. The ESR spectra of heat treated samples at a temperature higher than 400 ^{o}C aragonite phase transformed into calcite. The local environments of Mn^{2+} were verified from the calculated ESR spectra using appropriate spin Hamiltonian parameters.

Keywords: *A. granulose*, *P. undulata*, Aragonite, Calcite, X-ray Diffraction.

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดีเป็นเพราะผู้วิจัยได้รับความกรุณา ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์อย่างดียิ่งจาก ดร.นิตินัย อุดมกัน ประธานกรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ และดร.จักรพงษ์ แก้วขาว อาจารย์ประจำศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม กรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ ท่านทั้งสองได้เสียสละเวลาอันมีค่าเพื่อให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และตรวจแก้ไข ตลอดจนช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการจัดทำงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เป็นอย่างยิ่งที่กรุณาให้คำปรึกษาและมาเป็นประธานกรรมการสอบปริญญานิพนธ์ให้แก่ผู้วิจัย

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้แก่ผู้วิจัยตลอดระยะเวลาในการศึกษาตามหลักสูตร ณ สถาบันแห่งนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.วิเชียร ศิริพรม คณะทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม ม.เกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ในการถ่ายภาพ SEM

ขอขอบคุณ คุณเสริมสุข รัดเร่ง คุณธัญนพ นิลกำจร และคุณเอกพล อุดมกิจพิพัฒน์ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์การทดลองในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ ๆ น้อง ๆ นิสิตปริญญาโท สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำงานแก่ผู้วิจัยเสมอมา

ขอขอบคุณน้อง ๆ นิสิตปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ ที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยชิ้นนี้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา-มารดาบุญธรรม ผู้ล่วงลับ และญาติ ๆ ผู้ใหญ่ทุกท่าน ที่คอยให้กำลังใจ และสนับสนุนทุนการศึกษาแก่ผู้วิจัยตลอดมา

สัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ

สารบัญ

บทที่ **หน้า**

1 **บทนำ**..... 1

ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย..... 1

ความมุ่งหมายของงานวิจัย..... 2

ความสำคัญของงานวิจัย..... 2

ขอบเขตของการวิจัย..... 2

2 **ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**..... 4

ลักษณะของเปลือกหอยทะเล..... 4

ลักษณะทางโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนต..... 7

การเกิดสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์..... 9

การเลี้ยวเบนในผลึกของรังสีเอ็กซ์..... 11

การวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟโดยอิเล็กตรอนไร้คู่..... 13

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 17

3 **อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการทดลอง**..... 21

การเตรียมผงตัวอย่าง..... 21

กระบวนการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่าง..... 21

การดำเนินการวิจัย..... 22

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์..... 25

เครื่องมือวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์..... 25

การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์..... 27

การวัดค่าการกระจายพลังงานจากการวาวรังสีเอ็กซ์..... 29

เครื่องวัดสเปกตรัมการวาวรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน..... 29

การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการวัดค่าการกระจายพลังงานจาก
การวาวรังสีเอ็กซ์..... 30

เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี..... 31

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ **หน้า**

3 **(ต่อ)**..... 33

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 33

กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 33

อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์..... 35

4 **ผลการวิเคราะห์ข้อมูล**..... 37

การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... 37

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอ็กซ์..... 41

การวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์..... 43

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี..... 49

การวิเคราะห์ด้วยอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์..... 53

5 **สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ**..... 59

สรุปผลการทดลอง..... 59

อภิปรายผลการทดลอง..... 60

ข้อเสนอแนะ..... 61

บรรณานุกรม..... 63

ประวัติย่อผู้วิจัย..... 67

บัญชีตาราง

ตาราง **หน้า**

1 แสดงช่วงคลื่น ความถี่ และสนามแม่เหล็กที่ g = 2..... 13

2 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้แทนผงตัวอย่าง 16 ตัวอย่าง..... 23

3 แสดงถึงผลของการวิเคราะห์ EDXRF ของเปลือกหอยแครงโดยน้ำหนักเฉลี่ย บริเวณชายฝั่งอ่าวไทย..... 41

4 แสดงถึงผลของการวิเคราะห์ EDXRF ของเปลือกหอยลายโดยน้ำหนักเฉลี่ย บริเวณชายฝั่งอ่าวไทย..... 42

5 แสดงผลของ เฟส หน่วยเซลล์ (lattice parameter) ของเปลือกหอยแครงก่อน และหลังเผา..... 45

6 แสดงผลของ เฟส หน่วยเซลล์ (lattice parameter) ของเปลือกหอยลาย ก่อนและหลังเผา..... 48

7 ค่าพารามิเตอร์สปินแฮมิลโทเนียน g, A และ zero-field splitting (D,E) หลังให้ความร้อนแก่ผงตัวอย่างเปลือกหอยแครง..... 58

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ **หน้า**

1 แสดงแผนที่จังหวัดสมุทรสาครบริเวณที่เก็บตัวอย่าง..... 3
2 แสดงลักษณะของหอยแครง..... 4
3 แสดงลักษณะของหอยลายชนิด *PAPHIA UNDULATA*..... 5
4 แสดงลักษณะของหอยลายชนิด *PAPHIA ALAPAPILIONIS*..... 6
5 แสดงหอยลายชนิด *PAPHIA CRASSISULCA*..... 7
6 โครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบอราโกไนท์..... 8
7 โครงสร้างของแคลไซท์..... 9
8 การเกิดการวาวรังสีเอ็กซ์..... 10
9 แสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะ..... 11
10 แผนผังการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยผลึกตามกฎของแบรกก์..... 12
11 แสดงการแยกระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก..... 14
12 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและวิธีการทดลองเพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะทางกายภาพและชีวภาพของเปลือกหอยลายและหอยแครง..... 24
13 แสดงอุปกรณ์ชุดวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์..... 27
14 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ Bruker D8 ADVANCE..... 28
15 แสดงระบบวิเคราะห์การวาวรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน..... 30
16 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี..... 31
17 JEOL ESR spectrometer JES-RE2X..... 35
18 ส่วนให้สนามแม่เหล็กภายนอกของ JEOL ESR Spectrometer..... 36
19 ส่วนแสดงสัญญาณของ JEOL ESR Spectrometer..... 36
20 หอยแครง..... 37
21 หอยลาย..... 37
22 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านนอกของเปลือกหอยแครง..... 38
23 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านนอกของเปลือกหอยลาย..... 39
24 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านcross section ของเปลือกหอยลาย..... 39

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

25 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านในของเปลือกหอยลาย..... 40

26 แสดงผลของสเปกตรัมของ XRD ของหอยแครงที่เผาตั้งแต่อุณหภูมิ 0-900 °C ในบรรยากาศ: ก่อนเผา (CaCO3_AG), เผาที่อุณหภูมิ: 300°C (CaCO3_300), 400°C(CaCO3_400), 500°C (CaCO3_500), 600 °C (CaCO3_600), 700°C (CaCO3_700), 800°C (CaCO3_800) และ 900°C (CaCO3_900) ตามลำดับ [JCPDS : 41-1475 (อราโกไนท์), 72-1651 (แคลไซท์) และ 48-1467 (แคลเซียมออกไซด์)]..... 44

27 แสดงผลของเปลือกหอยลายที่วิเคราะห์ด้วย XRD ที่ก่อนเผา (Cal_c), เผาที่อุณหภูมิ:300°C (Cal_300), 400°C (Cal_400), 500°C (Cal_500), 600°C (Cal_600), 700°C(Cal_700), 800°C (Cal_800) และ 900°C (Cal_900) ตามลำดับ [JCPDS : 41-1475 (อราโกไนท์), 72-1651 (แคลไซท์) และ 48-1467 (แคลเซียมออกไซด์)]..... 47

28 แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟาเรดของเปลือกหอยแครงตัวอย่างก่อนเผาถึง 700 องศาเซลเซียส:ก่อนเผา (CaCO3_AG), 300°C (CaCO3_300), 400°C (CaCO3_400), 500°C (CaCO3_500), 600°C (CaCO3_600) และ 700°C (CaCO3_700) ตามลำดับ..... 50

29 แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกหอยลายตัวอย่างก่อนเผา ถึง 700 องศาเซลเซียส: ก่อนเผา (Cal_c), 300°C (Cal_300), 400°C (Cal_400), 500°C (Cal_500), 600°C (Cal_600) และ 700°C (Cal_700) ตามลำดับ..... 52

30 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงก่อนเผา (CaCO3_AG) และเผาที่ 300 (CaCO3_300), 400 (CaCO3_400), 500 (CaCO3_500), 600 (CaCO3_600), 700 (CaCO3_700), 800 (CaCO3_800) และ 900 (CaCO3_900) องศาเซลเซียส..... 54

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ **หน้า**

31 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยลายก่อนเผา (Cal_c) และเผาที่ 300 (Cal_300), 400 (Cal_400), 500 (Cal_500), 600 (Cal_600), 700 (Cal_700), 800 (Cal_800) และ 900 (Cal_900) องศาเซลเซียส..... 55

32 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงก่อนเผาเทียบกับsimulation..... 56

33 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงเผาที่ 500 องศาเซลเซียสเทียบกับsimulation…..... 57

34 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงเผาที่ 900 องศาเซลเซียสเทียบกับsimulation…….. 57

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

หอยลาย (*PAPHIA UNDULATA*) และหอยแครง (*ARCA GRANULOSE*) เป็นสัตว์น้ำประเภทหอยสองฝาที่อาศัยอยู่บริเวณตอนล่างของแม่น้ำท่าจีน (บริเวณปากอ่าวไทย) ซึ่งเป็นเขตเพาะพันธุ์สัตว์น้ำที่มีความสำคัญ หอยทั้งสองชนิดนี้มีคุณค่าทางเศรษฐกิจต่อประเทศอย่างมาก เนื่องจากนิยมนำมาบริโภค และแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ตากแห้งซึ่งเป็นสินค้าส่งออกสำคัญที่ทำรายได้เข้าสู่ประเทศปีละกว่าหมื่นล้านบาท จากการนำเนื้อหอยไปบริโภคนั้นทำให้มีการทิ้งเปลือกเป็นจำนวนมาก

งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเปลือกหอยมีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ที่จัดเรียงตัวในรูปของอราโกไนท์ และเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียสมีผลทำให้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแคลไซท์ นอกจากนั้นยังพบว่าเปลือกหอยมีการสะสมของโลหะหนักหลายชนิด เช่น ตะกั่ว โครเมียม แมงกานีส ทองแดง สังกะสี แคดเมียม เหล็กและอลูมิเนียม เป็นต้น เมื่อศึกษาชนิดของโลหะไอออนในเปลือกหอยด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟโดยอิเล็กตรอนไร้คู่ (Electron Spin Resonance; ESR) พบว่ามีแมงกานีสไอออน (Mn^{2+}) ซึ่งสามารถแทนที่ตรงตำแหน่งของแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) บางตำแหน่งในสารแคลไซท์ได้ง่าย (Blanchard, et al. 1976: 1362-1365) เนื่องจากแมงกานีสไอออนมีขนาดใกล้เคียงกับแคลเซียมไอออน และจากการศึกษาปฏิกิริยาเคมีระหว่างแมงกานีสไอออน และแคลเซียมคาร์บอเนตโดยไวลเดแมน (Wildeman. 1970: 167-177) ซึ่งทำการศึกษากับสารโรโดคลอไซท์ (MnO_3) พบว่าแคลไซท์มีคุณลักษณะเหมือนกับ $Mn(II)CO_3$ มากไปกว่านี้แคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียสมีผลทำให้เปลี่ยนรูปเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งสามารถนำไปสกัดเป็นแคลเซียมบริสุทธิ์เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมสารไฮดรอกซี่อะพาไทต์ (Hydroxyapatite) ที่นำมาใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ (Biomaterials)

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอยทั้งก่อนและหลังให้ความร้อน เพื่อหาปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตและสารประกอบต่าง ๆ ในเปลือกหอย หาปริมาณและตำแหน่งของแมงกานีสไอออน ที่เข้าไปแทรกอยู่ในระบบโครงสร้างของเปลือกหอย เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาขั้นสูงต่อไป

1.2 ความมุ่งหมายของงานวิจัย

(1) เพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง

(2) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง

(3) เพื่อศึกษาชนิดของโลหะไอออนและตำแหน่งที่เข้าไปสะสมในเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง

1.3 ความสำคัญของงานวิจัย

(1) เพื่อให้ทราบปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตและองค์ประกอบทางเคมีในเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงก่อนและหลังการให้ความร้อน

(2) เพื่อให้ทราบลักษณะโครงสร้างของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงก่อนและหลังการให้ความร้อน

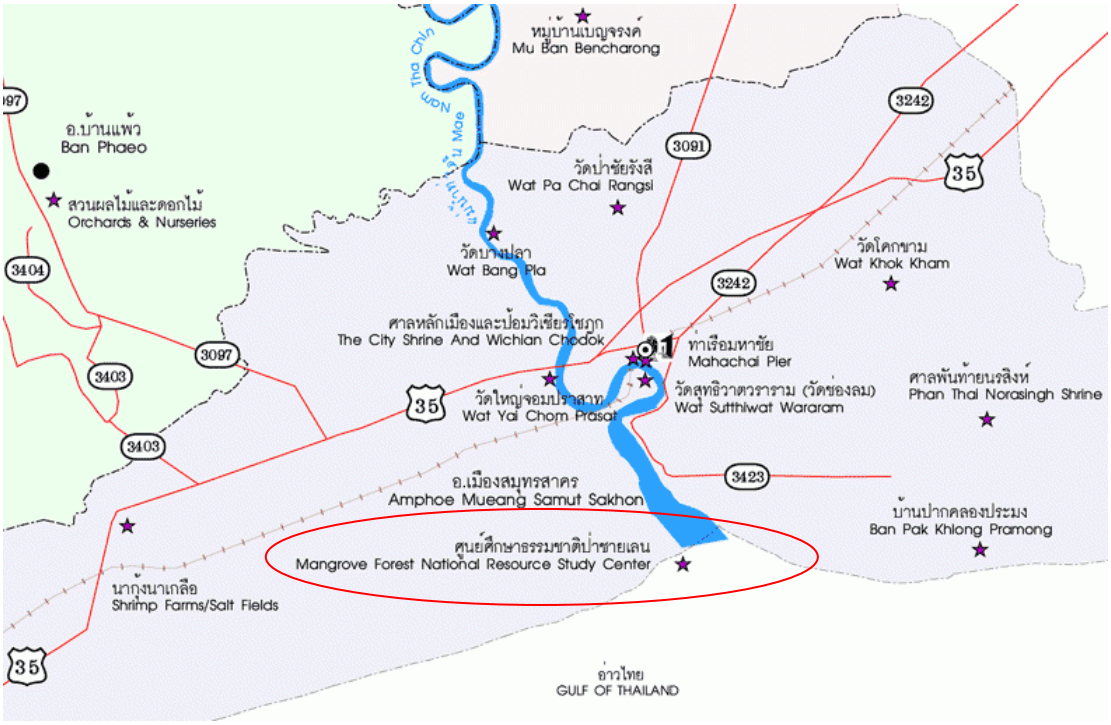
(3) เพื่อให้ทราบชนิดของโลหะไอออนและตำแหน่งที่เข้าไปสะสมในเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงก่อนและหลังการให้ความร้อน

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

(1) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยลายและหอยแครง (จากชายฝั่งอ่าวไทย บริเวณศูนย์ศึกษาธรรมชาติป่าชายเลน จังหวัดสมุทรสาคร ดังรูปประกอบ 1)

(2) วิเคราะห์โครงสร้างของเปลือกหอยลายและหอยแครงก่อนและหลังให้ความร้อน

(3) วิเคราะห์ชนิดของโลหะไอออนในเปลือกหอยลายและหอยแครงก่อนและหลังให้ความร้อน



ภาพประกอบ 1 แสดงแผนที่จังหวัดสมุทรสาครบริเวณที่เก็บตัวอย่าง

ที่มา: http://www.novabizz.com/Map/img/map-51-samutsakhon.gif. (14 ตุลาคม 2552).

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ลักษณะของเปลือกหอยทะเล

หอยแครง (*ARCA GRANULOSE*) เป็นหอยสองฝาอาศัยอยู่ในน้ำจืดและน้ำทะเล ร่างกายอ่อนนุ่ม ปกคลุมไปด้วยเยื่อแมนเทิล มีเปลือกแข็งเป็นพวกหินปูนสองเปลือกห่อหุ้มนอกเนื้อเยื่อแมนเทิล เปลือกทั้งสองยึดติดกันด้วยเอ็นที่แข็งแรงคล้ายบานพับทางด้านหลัง เมื่อฝาเปิดออกจะยื่นส่วนเท้าออกมาเพื่อใช้จับยึด, ใช้ขุดพื้นหรือใช้ในการเคลื่อนที่ ส่วนหัวไม่เจริญ ไม่มีหนวด ไม่มีตา ปากมีขนาดเล็ก ไม่มีแรดูลา (Radular) กินอาหารโดยการกรองผ่านเหงือก โดยเหงือกมีหนึ่งคู่ทำหน้าที่หายใจและกรองอาหาร ส่วนใหญ่เป็นสัตว์ที่แยกเพศ มีการปฏิสนธิภายนอกร่างกาย (โชติ สุวัตถิ. 2509. 52-53) ดังแสดงในภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 แสดงลักษณะของหอยแครง (*ARCA GRANULOSE*)

ที่มา:http://www.thaigoodview.com/library/contest2551/science04/119/kingdon_animalia/images/mollusca%20(11).jpg. (8 กันยายน 2552).

หอยลาย (*UNDULATED SURF CLAM*) หอยลายจัดอยู่ในไฟลั่ม *Mollusca*, คลาส *Bivalvia* หรือ *Pelecypoda*, ออร์เดอร์ *Eulamellibranchiata*, แฟมิลี่ *Veneridae* สกุล *Paphia* ซึ่งในประเทศไทยพบอยู่ 3 ชนิด (มาลา สุพงษ์พันธุ์และจินตนา จินดาลิขิต. 2005. 9-11) คือ

หอยลายชนิด *PAPHIA UNDULATA* ชื่อสามัญ Surf clam, Short necked clam, Carpet clam, Undulating clam หรือ Venus clam และมีชื่อทางการค้าว่า Baby clam โดยหอยลายชนิดนี้มักจะถูกจำแนกผิดเป็นชนิด *Paphia textile* ซึ่งเป็นคนละชนิดกัน โดยหอยลายชนิดนี้เป็นหอยลายชนิดเด่นของประเทศไทย พบที่ระดับความลึก 1-25 เมตร ลักษณะเปลือกหอยมีรูปร่างเป็นรูปไข่ ฝาหอยทั้งสองฝามีขนาดเท่ากัน ผิวด้านนอกของเปลือกหอยเรียบ มีสีน้ำตาลอ่อนและมีลวดลายหยักเป็นเส้นคล้ายตาข่ายตลอดความยาวของผิวเปลือก เส้นลายหยักเหล่านี้จะมีสีน้ำตาลเข้ม ส่วนผิวเปลือกด้านในเรียบมีสีขาว ในส่วนของบานพับ (Hinge) ซึ่งเป็นส่วนต่อระหว่างฝาทั้งสองมีลักษณะคล้ายฟันซี่เล็ก ๆ 3 อัน มีกล้ามเนื้อยึดฝาที่ทำหน้าที่ยึดให้ฝาหอยเปิดและปิดทั้งทางด้านหน้าและด้านหลัง ดังแสดงในภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 แสดงลักษณะของหอยลายชนิด *PAPHIA UNDULATA*

ที่มา: http://www.jaxshells.org/803uu.htm. (19 มีนาคม 2552).

หอยลายชนิด *PAPHIA ALAPAPILIONIS* ชื่อสามัญ Butterfly หรือ Butterfly wing venus พบที่ระดับความลึกประมาณ 20 เมตร ลักษณะเปลือกหอยเป็นสามเหลี่ยมรูปไข่ยาว ปลายด้านหน้ามน ปลายด้านท้ายมนกว่าด้านหน้า ฝาหอยทั้งสองฝามีขนาดเท่ากัน มีอัมโบรเฉียงมา

ทางด้านหน้าทำให้เปลือกหอยมีลักษณะเท่ากันทุกด้าน (in Equilateral) โดยด้านหน้าและด้านท้ายเป็นรูปสามเหลี่ยม ตรงกลางเป็นรูปไข่ ฝาหอยซ้ายไม่มี Anterior lateral teeth ผิวเปลือกภายนอกเป็นสีน้ำตาลสว่างมีลายเป็นเส้นแฉกอยู่ในแนวรัศมี 4 รัศมี ซึ่งมีน้ำตาลเข้มกว่าบนผิว ฝาหอยด้านในมีสีขาว ผิวขอบด้านล่างเรียบ ดังแสดงในภาพประกอบ 4



ภาพประกอบ 4 แสดงลักษณะของหอยลายชนิด *PAPHIA ALAPAPILIONIS*

ที่มา: http://www.lucianogiombini.it. (8 กันยายน 2552).

หอยลายชนิด *PAPHIA CRASSISULCA* ลักษณะเปลือกหอยมีรูปร่างเป็นรูปไข่ ฝาหอยทั้งสองฝามีขนาดเท่ากัน ผิวเปลือกภายนอกเป็นเงา แข็ง มีสีน้ำตาลสว่างมีลายเป็นเส้นแฉกอยู่ในแนวรัศมี 4 รัศมี ซึ่งมีน้ำตาลเข้มกว่าบนผิว ฝาหอยด้านในมีสีขาว ผิวขอบด้านล่างเรียบ บริเวณที่อยู่ด้านบนใกล้อัมโบรเป็นสีส้ม บานพับมีฟันแบบ Heterodont teeth คือ มี Cardinal teeth 3 อัน ไม่มี Lateral teeth ดังแสดงในภาพประกอบ 5

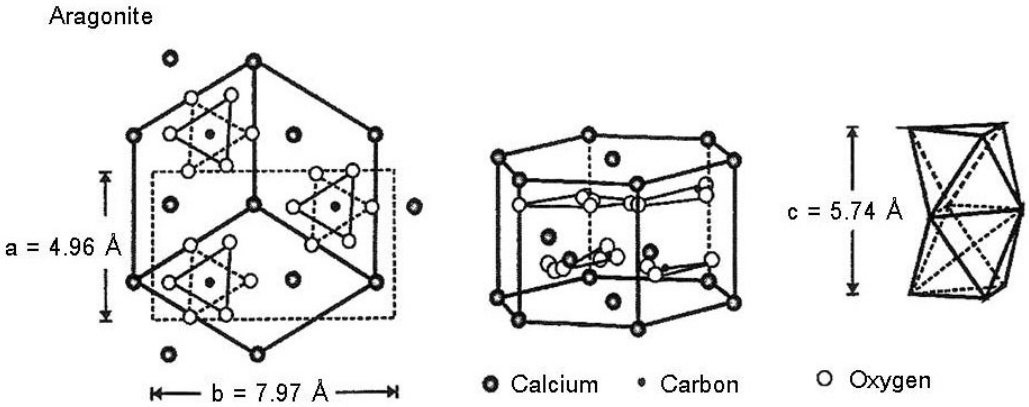


ภาพประกอบ 5 แสดงหอยลายชนิด *PAPHIA CRASSISULCA*

ที่มา: http:// indopac.tripod.com. (8 กันยายน 2552).

2.2 ลักษณะทางโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนต

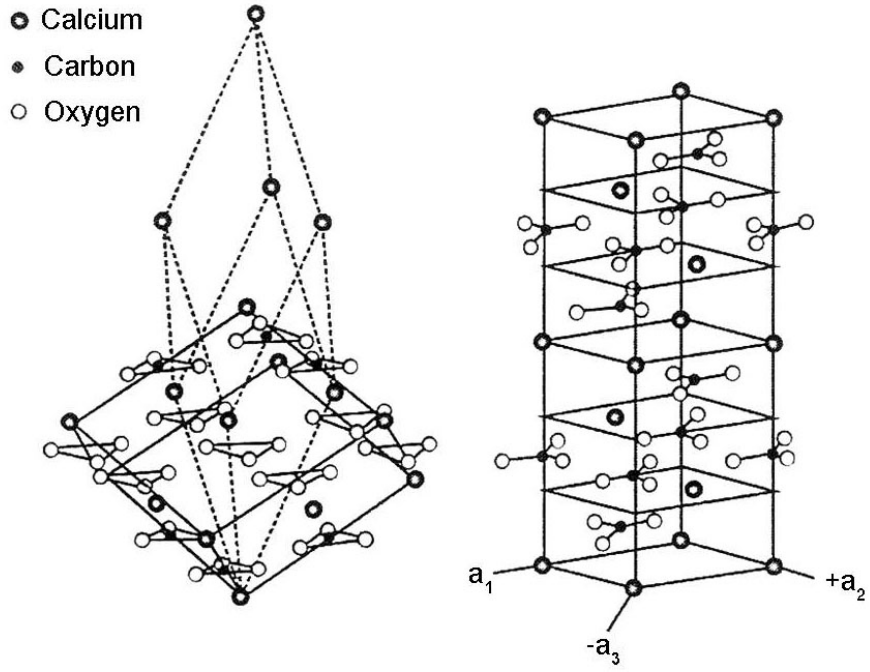
การศึกษาเปลือกหอยนั้นมีการศึกษาทั้งหอยน้ำจืดและหอยทะเลมานานพบว่า องค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยทั้งสองชนิดนั้นมีแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ประมาณ 96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นองค์ประกอบหลัก และแคลเซียมคาร์บอเนตมีการจัดเรียงตัวในธรรมชาติอยู่ 2 แบบ คือ อราโกไนท์ (Aragonite) และแคลไซท์ (Calcite) โดยแคลเซียมคาร์บอเนตจะตกผลึกได้โครงสร้างโดยธรรมชาติก่อนให้ความร้อนอยู่ในรูปอราโกไนท์ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่ค่อยมีความเป็นระเบียบ ลักษณะทางโครงสร้างเป็นแบบออทรอรอมบิค (Orthorhombic) มีแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) อยู่ที่ตำแหน่งชั้นของซูโด-เฮกซะโกนอล (Pseudo-hexagonal) ที่ขนานตามแนวแกนระนาบ [001] โดยมีคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) เป็นอะตอมข้างเคียง ดังภาพประกอบ 6 และในการเกิดเป็นผลึกตามธรรมชาติจะมีไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น แมงกานีสไอออน (Mn^{2+}) เหล็กไอออน (Fe^{3+}) โคบอลต์ไอออน (Co^{3+}) หรือไอออนของโลหะอื่นเข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งของแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) บางตำแหน่ง ซึ่งจะมีการพบทั้งในเปลือกของหอยน้ำจืดและหอยทะเล (Udomkan N., et. al. (2008): 316-319)



ภาพประกอบ 6 โครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตแบบอราโกไนท์

ที่มา: Ikeya M., et. Al. (1993). New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy. World Scientific Publishing. Singapore. p. 24-191.

หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400 ถึง 450 องศาเซลเซียสในบรรยากาศ โครงสร้างของเปลือกหอยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปแคลไซท์ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ไตรโกนอล (Hexagonal trigonal) ที่มีความเป็นระเบียบทางโครงสร้างดีขึ้น ดังภาพประกอบ 7

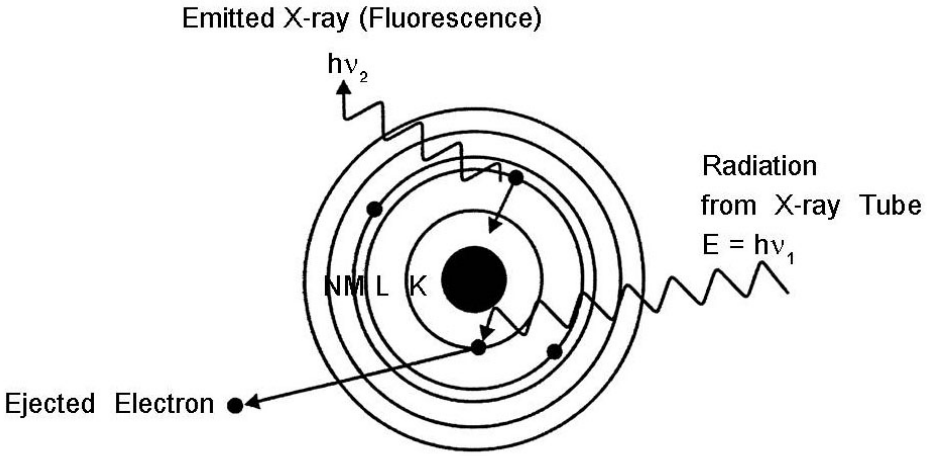


ภาพประกอบ 7 โครงสร้างของแคลไซท์

ที่มา: Ikeya M., et. Al. (1993). New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy. World Scientific Publishing. Singapore. p. 24-191.

2.3 การเกิดสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์

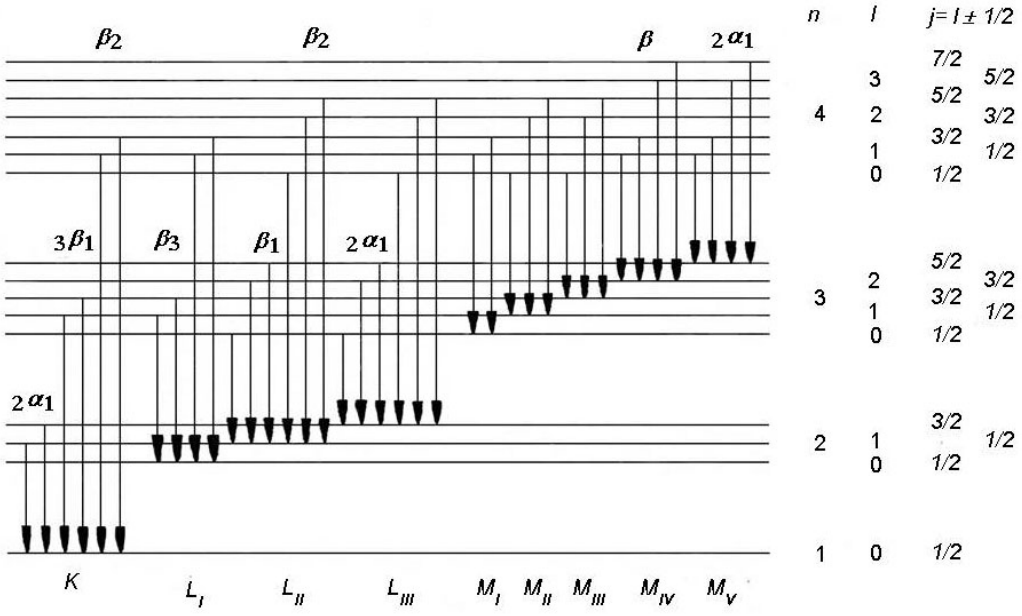
จากแบบจำลองอะตอมที่แสดงว่าอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสซึ่งอยู่ที่ใจกลางอะตอมและมีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่วนอยู่รอบ ๆ นิวเคลียสซึ่งจะอยู่ในระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ กัน คือชั้น K L M N ... โดยในแต่ละชั้นจะประกอบด้วยอิเล็กตรอน 2 8 18 และ 32 ตัวตามลำดับ และในแต่ละวงโคจรนั้นสามารถแบ่งเป็นวงโคจรย่อย (Subshell) ได้อีกโดยในวงโคจรชั้น K L M N ... มีวงโคจรย่อยอีกเป็นจำนวน 1 3 5 และ 7 ตามลำดับ เมื่ออะตอมถูกระดมยิงด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นนั้น ๆ อาจทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม (Inner shell) หลุดออกไปและเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอก (Outer shell) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะย้ายไปอยู่ตรงที่ว่างที่เกิดขึ้นพร้อมกับปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งก็คือ รังสีเอ็กซ์ เรียกกระบวนการเกิดรังสีเอ็กซ์แบบนี้ว่า การวาวรังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence) ซึ่งแสดงในภาพประกอบ 8 รังสีเอ็กซ์ที่วาวออกมานั้นมีพลังงานหรือความยาวคลื่นที่เป็นคุณสมบัติเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิดซึ่งเรียกว่า รังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic x-ray)



ภาพประกอบ 8 การเกิดการวาวรังสีเอ็กซ์

ที่มา: Woolfson MM. An Introduction to X-ray Crystallography. London: Cambridge University Press; 1970. p. 67-89.

จากภาพประกอบ 9 การเกิดรังสีเอ็กซ์ของอนุกรม K เกิดจากอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้น K ได้รับพลังงานจากรังสีเอ็กซ์หรือลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้น K แล้วทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม อิเล็กตรอนในชั้น L M N จะลงมาแทนที่ โดยขณะที่เปลี่ยนชั้นของพลังงานอิเล็กตรอนก็จะปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา เช่น กรณีอิเล็กตรอนชั้น M ลงมาแทนที่อิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ K_β และอิเล็กตรอนชั้น L ลงมาแทนที่อิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ K_{α_1} หรือ K_{α_2} ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานในการเปลี่ยนระดับชั้นลงมาแทนอิเล็กตรอนในชั้น K



ภาพประกอบ 9 แสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะ

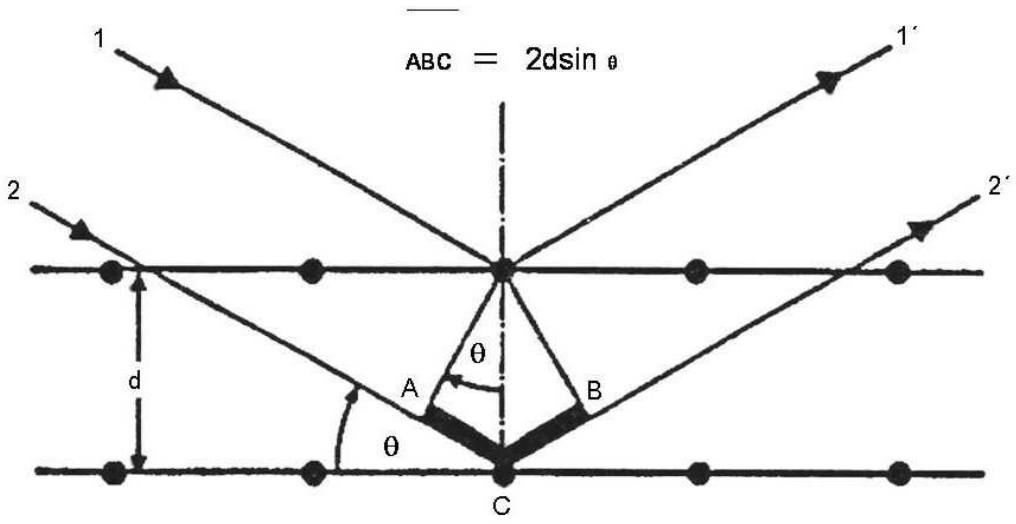
ที่มา: Michette AG; & Buckley CJ. X-Ray Science and Technology. 1993. p. 58.

การเกิดรังสีเอ็กซ์นอกจากจะเกิดรังสีเอ็กซ์ลักษณะเฉพาะตามกระบวนการดังกล่าวนี้แล้วยังมีรังสีเอ็กซ์อีกชนิดหนึ่ง คือ รังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่อง (Continuous x-ray) เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนวิ่งผ่านเข้าไปในสนามไฟฟ้าของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานในการชนเป้าแล้วให้โฟตอนรังสีเอ็กซ์ออกมา โดยพลังงานที่สูญเสียในระหว่างการชนจะมีค่าน้อยกว่า 1 keV จากทฤษฎีพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่แผ่ออกมาจะมีค่าต่อเนื่องตั้งแต่ศูนย์ถึงพลังงานจลน์ปฐมภูมิของอิเล็กตรอนที่เข้าชนเป้า

2.4 การเลี้ยวเบนในผลึกของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่องมือวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จะอาศัยหลักการของสองปรากฏการณ์รวมกัน คือ การเกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) และการแทรกสอด (Interference) ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะที่เป็นกลุ่มของระนาบที่ขนานกันภายในผลึกมีระยะห่างกันเท่ากับ d (d-spacing) และแต่ละระนาบจะเกิดการสะท้อนรังสีตกกระทบบางส่วนออกมา แนวรังสีสะท้อนที่วัดได้ออกมาจากกลุ่มของระนาบที่ขนานกันเกิดแทรกสอดกันแบบเสริมกันตามเงื่อนไขของแบรกก์

พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังภาพประกอบ 10



ภาพประกอบ 10 แผนผังการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยผลึกตามกฎของแบรกก์

ที่มา: Schlotz R; & Uhlig S. Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF). Karlsruhe. Bruker Analytical X-Ray Systems. 2000. p. 24.

เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น λ ตกกระทบผลึก โดยทำมุม θ กับระนาบของผลึก จะเกิดการเลี้ยวเบนจากชุดระนาบในชุดเดียวกัน ถ้าพิจารณาลำรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบแล้วเกิดการสะท้อนจากระนาบ 2 ระนาบในชุดเดียวกัน จะพบว่าระยะวิถีที่แตกต่างกัน (Path difference) ของลำรังสีทั้งสองมีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น ทำให้รังสีเอ็กซ์ทั้งสองที่ถูกกระเจิงอยู่ในเฟสเดียวกัน นั่นคือ

$$AC + BC = n\lambda \qquad (1)$$

จะเห็นได้ว่า

$$AC = BC = d\sin\theta \qquad (2)$$

ดังนั้น เมื่อคลื่นรังสีเอ็กซ์เกิดการแทรกสอดแบบเสริมที่มุม θ จะได้

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (3)$$

โดยที่ n = เลขจำนวนเต็มมีค่าเท่ากับ 1, 2, 3,...เป็นต้น (n = 1 ได้จากการคำนวณ)

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ในหน่วยอังสตรอม

d = ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกในหน่วยอังสตรอม

θ = มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึกในหน่วยองศา

2.5 การวิเคราะห์การดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟโดยอิเล็กตรอนไร้คู่ (ESR spectrum)

การวัดการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟของอิเล็กตรอนไร้คู่เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางกายภาพชนิดเดียวที่สามารถวัดปริมาณเลขออกซิเดชั่นของไอออนได้ โดยการวัดอิเล็กตรอนไร้คู่ (Unpair electrons) หรืออนุมูลอิสระ (Free radicals) ของอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของสารหรือวัสดุต่าง ๆ ทั้งสารประกอบอินทรีย์ และอนินทรีย์ โดยอาศัยการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นไมโครเวฟ (Microwave) ซึ่งสามารถแบ่งช่วงคลื่นได้ดังตาราง 1

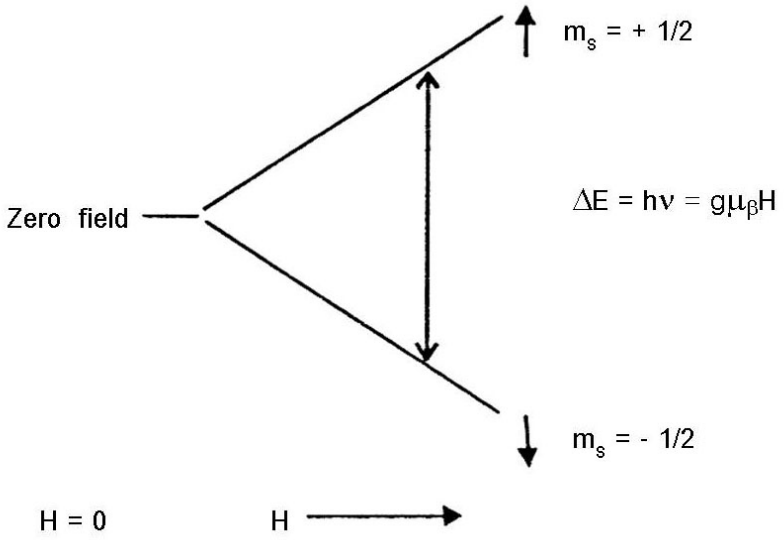
ตาราง 1 แสดงช่วงคลื่น ความถี่ และสนามแม่เหล็กที่ g = 2

Band	Nominal wavelength (cm)	Frequency (GHz)	Magnetic Field (10^4 G = 1 T)
Q band	0.8	36	12.8
K band	1.5	20	7
X band	3.2	9.3	3.35
S band	10	3	1.07

ที่มา: Alger RS. Electron Paramagnetic Resonance. John Wiley. New York; 1968. p. 28-36.

การวัดตัวอย่างโดยเครื่อง ESR อาศัยหลักการที่ว่าเมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกมากระทำกับอิเล็กตรอน จะทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเกิดการแบ่งแยกออกเป็น 2 ระดับ โดยปกติแล้ว

อิเล็กตรอนจะเลือกอยู่ในสถานะที่มีระดับพลังงานต่ำ ถ้ามีการให้พลังงานในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าผลต่างระหว่างระดับพลังงานทั้งสอง จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการดูดกลืนพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้น และเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะที่มีพลังงานสูงขึ้น หลักการนี้เรียกว่า Electron spin resonance ซึ่งแสดงดังภาพประกอบ 11



ภาพประกอบ 11 แสดงการแยกระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

ที่มา: Alger RS. Electron Paramagnetic Resonance. John Wiley. New York; 1968. p. 28-36.

ΔE = ผลต่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

ν = ความถี่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

H = สนามแม่เหล็กที่ให้กับระบบ

g = g – value หรือ Spectroscopic splitting factor ซึ่งเป็นค่าที่คงที่ไม่มีหน่วย ค่าของ g จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่มีอิเล็กตรอนไร้คู่นั้น

μ_B = บอร์แมกนีตรอน (Bohr magnetron) เป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) มีค่าเท่ากับ 9.2741×10^{-24} จูล/เทสลา (J/T)

h = ค่าคงที่ของแพลงก์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ 6.6262 × 10^{-34} จูล.วินาที (J.s)

m_S = เลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) มีค่าเท่ากับ $\pm$ 1/2

ค่า g นี้จัดได้ว่าเป็นปริมาณเทนเซอร์ (คือ เป็นปริมาณที่แสดงการขึ้นกับทิศทางของสมบัติของโมเลกุลหรือของแข็ง) ในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระ พบว่ามีค่า g = 2.0023 ในสารพวกอนุมูลอิสระ (Free radicals) ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยว พบว่าค่า g จะใกล้เคียงกับค่าของอิเล็กตรอนอิสระ แต่ในพวกโลหะอิออนพบว่า ค่า g มักจะต่างไปจากค่าของอิเล็กตรอนอิสระ

โดยทั่วไปแล้ว ค่า g จะขึ้นกับการจัดเรียงตัว (Orientation) ของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวว่าจะจัดอย่างไรเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็ก ในสภาพที่เป็นสารละลายหรือเป็นก๊าซ เนื่องจากโมเลกุลเคลื่อนที่ได้อิสระ ดังนั้น ค่า g จึงเป็นค่าเฉลี่ยของการจัดเรียงตัวในแบบต่าง ๆ แต่ในผลึก การเคลื่อนที่ของโมเลกุลถูกจำกัด พบว่าหากพาราแมกเนติกอิออนหรืออนุมูลอิสระจัดตัวอยู่ในคริสตัลไซท์ (Crystal site) ที่มีสมมาตรลูกบาศก์ (Cubic) ที่สมบูรณ์ (เช่น ออกตะฮีดรอน หรือ เตตระฮีดรอน-ไซท์) แล้ว ค่า g ของมันจะไม่ขึ้นกับการจัดเรียงตัวของผลึกหรือกล่าวได้ว่า ค่า g เป็นแบบไอโซ-ทรอปิก (Isotropic) แต่ถ้าหากคริสตัลไซท์มีสมมาตรต่ำกว่าลูกบาศก์แล้ว ค่า g ก็จะขึ้นกับการจัดเรียงตัวของผลึก และถือว่าเป็นแอนไอโซทรอปิก (Anisotropic) ถ้าหากสมมุติให้ z เป็นแกนของโมเลกุลและถือเป็นแกนหมุนที่มีโฟลด์ (Fold) สูงสุด (Highest rotational axis) แล้ว g_z จะมีค่าเท่ากับ $g_{//}$ หรือ ค่า g ที่ได้เมื่อแกน z ขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก ส่วนค่า g ในแกน x และ y ซึ่งได้แก่ g_x และ g_y นั้น มักเขียนเป็น $g_\perp$ หรือค่า g ที่ได้เมื่อทิศทางของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับแกน z

จากการศึกษาของการดูดกลืนอิเล็กตรอนไร้คู่จะพบว่ามีการบิดเบน (Distortion) เล็กน้อยที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง ซึ่งวิธีการ X-ray ไม่อาจชี้ให้เห็นนั้น อาจจะวัดได้โดยการใช้ ESR ซึ่งค่า g ในแกนต่าง ๆ จะไม่เท่ากัน

สเปกตรัมของผงตัวอย่าง (เปลือกหอยลายและหอยแครง) เกิดขึ้นจากการซ้อนทับกัน (Superposotion) ของสเปกตรัมย่อย ๆ ของผลึกเปลือกหอยทะเลที่ถูกบดละเอียด การวางตัวของผลึกเปลือกหอยทะเลเล็ก ๆ เหล่านี้เป็นแบบสุ่มในทิศทาง (Random orientations) สเปกตรัมของผงเปลือกหอยทะเลไม่ขึ้นกับลักษณะการหมุนของตัวอย่างในสนามแม่เหล็ก สเปกตรัมรวมที่ได้จะเป็นสเปกตรัมเฉลี่ยของผลึกในทุกทิศทางที่มีความซับซ้อน โดยเฉพาะเปลือกหอยทะเลในธรรมชาติที่มีผลึกไม่สมบูรณ์และมีองค์ประกอบทางเคมีที่ประกอบด้วยโลหะมลทินที่สามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ

ได้ โดยในเปลือกหอยทะเลจะมีแบบแผน ESR เฉพาะตัว (ESR characteristic patterns) ที่เกิดจาก Mn^{2+} ชั้นพลังงาน $3d^5$

ดังนั้นในการเกิดพีคต่าง ๆ ของสเปกตรัมนั้นเป็นผลมาจากอันตรกิริยาต่าง ๆ ภายในโครงสร้างของอะตอมที่สามารถอธิบายได้ด้วย สมการสปินแฮมิลโทเนียน (Spin hamiltonian) โดยอาศัยปรากฏการณ์ซีมานที่ทำให้เกิดการแยกออกของระดับพลังงาน

สมการสปินแฮมิลโทเนียนสามารถเขียนได้เป็น

$$H = H_{EZ} + H_{ZFS} + H_{HF}$$

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot g \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot D \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot A \cdot \mathbf{I} \qquad (4)$$

โดยที่

μ_B = ค่าบอร์แมกนีตอน (Bohr magneton)

$\mathbf{S}$ = อิเล็กตรอนสปินของไอออนชั้น 3d

g = ไจโรแมกเนติกเทนเซอร์ หรือ g-แฟกเตอร์

$\mathbf{H}$ = ค่าสนามแม่เหล็ก

D = ค่าคงที่ Zero-field splitting หรือ ค่าคงที่คริสตัลฟิลด์

A = ไฮเปอร์ไฟน์เทนเซอร์ หรือ ค่าคงที่ไฮเปอร์ไฟน์ (Hyperfine coupling constant)

$\mathbf{I}$ = นิวเคลียร์สปินของไอออนชั้น 3d

จากสมการของสปินแฮมิลโทเนียน ประกอบด้วย 3 เทอมดังนี้

1. $\mu_B \mathbf{S} \cdot g \cdot \mathbf{H}$ (H_{EZ}) เรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีมาน (Zeeman effect)” เป็นผลมาจากพลังงานที่แตกต่างกันของสถานะ m_S ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กภายนอก

2. $\mathbf{S} \cdot D \cdot \mathbf{S}$ (H_{ZFS}) เรียกว่า “Zero-field splitting” เป็นการอธิบายในกรณีสารหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวมากกว่าหนึ่งอิเล็กตรอน การสปินของอิเล็กตรอนในแต่ละแบบจะถูกแยกออกจากกัน ซึ่งทำให้มีพลังงานไม่เท่ากัน อันเนื่องมาจากการกระทำของสปินอิเล็กตรอนของอิเล็กตรอนเดี่ยวด้วยกันเอง โดยไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกเข้ามาเกี่ยวข้อง บางครั้งก็เรียกว่า “คริสตัลฟิลด์ (Cryatal field)”

3. $\mathbf{S} \cdot A \cdot \mathbf{I}$ (H_{HF}) เรียกว่า “Hyperfine interaction term” เทอมนี้จะเป็นการอธิบายถึงการเกิดอันตรกิริยากันระหว่าง (Coupling term) อิเล็กตรอนสปินและนิวเคลียร์สปิน ซึ่งเป็นผลทำให้

เกิดเส้นโครงสร้างที่ละเอียดมาก คือ เส้นไฮเปอร์ไฟน์ โดยแต่ละเส้นจะมีระยะห่างเท่ากันเท่ากับ A ที่เรียกว่า “Hyperfine coupling constant”

2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1970 ไวลเดแมน (Wildeman. 1970: 167-177) ได้ทำการศึกษาแมงกานีสไอออน (Mn^{2+}) ใน 14 สภาพการณ์ตามธรรมชาติและแร่แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยใช้เทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ (EPR) พบว่ามีแมงกานีสไอออนจำนวนมากอยู่ที่จุดแลตทิซ (Lattice sites) ในแร่แคลเซียมคาร์บอเนต โดยมีรูปร่างบิดเบี้ยวเล็กน้อยจากสมมาตรออกตะฮีดรอล (Octahedral symmetry) และทำการศึกษาแร่แคลเซียมแมกนีเซียมคาร์บอเนต (Dolomite) พบว่ามีแมงกานีสไอออนแทนที่ตรงตำแหน่งของแมกนีเซียมไอออน (Mg^{2+}) และแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) อยู่สองจุดแลตทิซ โดยสเปกตรัมของแมงกานีสไอออนที่ได้จากการใช้เทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ ทำการวัดตัวอย่างดินตะกอนและแร่แคลเซียมแมกนีเซียมคาร์บอเนตที่เก็บจากรัฐโคโลราโด พบว่าแมงกานีสไอออนจะเข้าแทนที่ตำแหน่งที่เป็นแมกนีเซียมไอออนมากกว่าตำแหน่งที่เป็นแคลเซียมไอออน ทำให้อัตราส่วนความเข้มข้นของแมงกานีสไอออนตรงตำแหน่งที่เป็นแมกนีเซียมไอออนต่อตำแหน่งที่เป็นแคลเซียมไอออนมีค่ามาก

ในปี ค.ศ. 1989 โลเวนสตัมและไวเนอร์ (Lowenstam; & Weiner. 1989: 235) ศึกษาสัตว์จำพวกหอยจะพัฒนาแคลเซียมที่มีในโครงกระดูกกลายเป็นเปลือกหนาได้ โครงสร้างของเปลือกหอยจะมีแร่แคลเซียมคาร์บอเนตมากกว่า 95% ของน้ำหนัก และแร่อื่น ๆ ประมาณ 5% โดยแร่แคลเซียมคาร์บอเนตจะอยู่ในรูปของอราโกไนท์ซึ่งเป็นสารแข็งเคลือบผิวเปลือกหอย สารแข็งชนิดนี้มีเกลือของแบเรียม (Ba) และตะกั่ว (Pb) หรือสตรอนเทียม (Sr) แทรกตัวอยู่บริเวณตำแหน่งของแคลเซียมไอออน นอกจากนี้ยังพบว่าอราโกไนท์จะแปรสภาพไปเป็นแคลไซท์ ณ อุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 673 องศาเคลวิน

ในปี ค.ศ. 1989 สกินเนอร์ (Skinner. 1989: 1081-1085) ได้ทำการวัดสารอราโกไนท์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ (ESR) บริเวณช่วงสเปกตรัมที่ค่า g = 2.0012 ซึ่งพบว่ารังสี J-irradiate ของอราโกไนท์ประกอบด้วยสเปกตรัม 5 กลุ่ม ในบริเวณที่มีค่า g ดังนี้คือ g = 2.0057, $g_{//}$ = 2.0033 และ $g_{\perp}$ = 2.0031; $g_{//}$ = 2.0017 และ $g_{\perp}$ = 2.0020; g = 2.0007; g_1 = 2.0032, g_2 = 2.0016 และ g_3 = 1.9973

ในปี ค.ศ. 1990 คิยัค (Kiyak. 1990: 83-90) ได้นำวิธีการที่ใช้การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนมาตรวจวัดอนุมูลอิสระในสสาร ซึ่งเป็นวิธีที่ได้ผลและป้องกันผลกระทบจากตัวแปรอื่น ๆ ของอนุมูลอิสระ (Free radical) ได้ดี ต่อมาการวัดด้วยเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ถูกใช้

กันอย่างแพร่หลายในการนำมาวัดอนุมูลอิสระของอาหารและระบบทางชีววิทยา (McMurray. et. al. (1996): 3-12) สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ นำมาประยุกต์ใช้เพื่ออธิบายความแตกต่างของอนุมูลที่มีลักษณะไม่ปกติของเปลือกหอย

ในปี ค.ศ. 1992 บาราบาส (Barabas. 1992: 453-464) ได้มีการบันทึกถึงการสังเกตสัญลักษณ์ตามธรรมชาติที่ค่า g = 2.0057 2.0031 และ 2.0036 ซึ่งสัมพันธ์กับผลที่ได้จากเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ พบว่า การเกิดเปลือกของสัตว์ทะเลตามธรรมชาติ ประกอบด้วย 2 แร่ธาตุ คือ แคลไซท์และอราโกไนท์ โดยสองธาตุนี้มีองค์ประกอบทางโครงสร้างเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเหมือนกัน (97-99%) และพบสารประกอบโลหะอีกเล็กน้อย โปรตีน และโพลิแซ็กคาไรด์อีกจำนวนหนึ่ง

ในปี ค.ศ.1997 เซน (Zhen. 1997: 211-215) ศึกษา The spin-hamiltonian parameters; D และแมงกานีสไอออนในผลึกแคลไซท์ ($CaCO_3$) ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่ามีแมงกานีสไอออนอยู่ในแคลไซท์ และอาศัยผลของการศึกษานี้อธิบายถึงการหดตัวของแมงกานีสไอออนในแคลไซท์

ในปี ค.ศ. 2002 ราจูและคณะ (Raju, et al. 2002: 201-211) ใช้เทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ ทำการทดลองกับเปลือกหอยทะเลชื่อ A.burnesi ณ อุณหภูมิห้อง พบแมงกานีสไอออน และเหล็กไอออน (Fe^{3+}) ที่ใจกลางคลื่นแม่เหล็ก ซึ่งแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของเปลือกหอยว่ามีโลหะไอออนแทรกอยู่ในโครงสร้าง และเมื่อให้ความร้อนแก่เปลือกหอยจะพบแมงกานีสไอออนแต่ไม่ปรากฏว่าพบแมงกานีสไอออน เมื่อวัดที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ นอกจากนี้ยังพบว่าคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) จะหายไปเมื่อให้ความร้อนสูงแก่เปลือกหอยในขณะที่แมงกานีสไอออนจะมีจำนวนมากขึ้น

ในปี ค.ศ. 2003 ค็อสซิโอกลูและค็อคซาล (Köseoglu; & Köksal. 2003: 73-77) ได้ทำการศึกษาอนุมูลอิสระ จากหอยทะเลเปลือกแข็งซึ่งมีแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างหนาแน่น โดยใช้วิธีการศึกษาด้วยเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ พบว่าอนุมูลอิสระในหอยทะเลจะกระจายตัวแบบรอมบิก (Rhombic) และมีโครงสร้างของแมงกานีสไอออน (Mn^{2+}) ปรากฏบนแถบสีที่วัดได้จากเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ ค่าที่ได้จากการทดลองให้ผลว่า พบนิวเคลียสของคาร์บอน ^{13}C ในอนุมูลอิสระที่มีโครงสร้างแบบออทรอรอมบิกของคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) และแมงกานีสไอออนที่ไม่บริสุทธิ์

ในปี ค.ศ. 2004 ซุลลาซีและคณะ (Sullasi, et al. 2004: 756-760) ได้ทำการศึกษาซากปลาในแถบบราซิลโดยใช้วิธีการใช้ความร้อน (Thermoluminescence) และเทคนิคอิเล็กตรอนพารา-แมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่าซากกระดูกปลามีแร่แมงกานีสปะปนอยู่ เมื่อใช้เทคนิคอิเล็กตรอนพารา-

แมกเนติกเรโซแนนซ์ พบแมงกานีสไอออนเคลือบบนคาร์บอเนตและซัลเฟต จึงได้ใช้ความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟที่มีกำลังขนาด 50 ไมโครวัตต์ สำหรับทำการทดลองด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมก-เนติกเรโซแนนซ์ พบว่าเส้นแมงกานีสไอออนมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในขณะที่มีซัลเฟตไอออน (SO_2^-) และคาร์บอนไดออกไซด์ไอออน (CO_2^-) เกิดขึ้นด้วย นอกจากนี้ทั้งวิธีการใช้ความร้อน (TL) และเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ยังทำให้ทราบว่าซากปลามีอายุราว 8 Ma (ช่วงอายุ) และจะผุกร่อนที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส จนกระทั่งถึงอายุราว 24 Ma

ในปี ค.ศ. 2004 ประสุณะและคณะ (Lakshmi Prasuna, et al. 2004: 2305-2314) ได้ทำการศึกษาโครงสร้างทางชีวะแร่ธาตุของเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากับเปลือกหอยทากชนิด *PILA GLOBOSA* ซึ่งมีถิ่นอาศัยอยู่ในประเทศอินเดีย โดยใช้เทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่าสเปกตรัมของโปรตีนอินทรีย์ชั้น Periostracum แสดงลักษณะเฉพาะของสัญญาณที่สอดคล้องกับเหล็กไอออนที่ค่า g = 4.1 และ 2.0 แต่สเปกตรัมของชั้นที่อยู่ตรงกลาง (ostracum) ที่อุณหภูมิห้องให้สเปกตรัมที่ซับซ้อนประกอบด้วยสัญญาณของแมงกานีสไอออนอย่างน้อยสามชุดเนื่องจากองค์ประกอบตามธรรมชาติของอราโกไนท์ จากการสังเกตการณ์โดยใช้เทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเร-โซแนนซ์ และอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR) และพบว่าการให้ความร้อนแก่เปลือกหอยจะทำให้โครงสร้างอราโกไนท์กลายเป็นแคลไซท์ได้

ในปี ค.ศ. 2006 เอ็นกิ้นและคณะ (Engin, et al. 2006: 268-277) ศึกษาผลจากการให้ความร้อนกับเปลือกไข่ด้วยเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) การวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (TGA) และการวัดการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ทั้งก่อนและหลังให้ความร้อนในบรรยากาศระหว่างช่วงอุณหภูมิ 298 ถึง 1173 เคล-วิน ทำการวัดด้วยเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ทั้งก่อนและหลังให้ความร้อนด้วยรังสีแกมมาที่ 4 kGy พบว่า ผลที่วัดได้จากเปลือกไข่ที่ให้ความร้อนมีช่วงของอนุมูลสารอินทรีย์ที่มีค่า g จาก g = 2.005 จนถึง g = 2.002 การศึกษาครั้งนี้ใช้ทั้งเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน เพื่อวิเคราะห์รูปร่างและผลที่ปรากฏ ผลการทดลองแสดงว่าเปลือกไข่เปลี่ยนสภาพทางเคมีเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งสรุปได้ว่าจากเปลือกไข่ที่ใช้ทดลองนั้น มีโครงสร้างของแคลไซท์ ($CaCO_3$) เป็นองค์ประกอบ และเปลือกไข่ที่ใช้ทดลองเกือบจะพัง เมื่อให้ความร้อนจนถึง 1173 องศาเคลวิน ในเวลา 1 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2008 อุดมกันและคณะ (Udomkan, et al. 2008: 316-319) ได้ทำการศึกษาถึงผลจากการให้ความร้อนกับเปลือกหอยชนิด *POMACEA CANALICULATA LAMARCK* ด้วยเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การเรืองรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน (EDXRF) และการดูดกลืนของ

อิเล็กตรอนไร้คู่ทั้งก่อนและหลังให้ความร้อน พบว่า เปลือกหอยจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอราโก-ไนท์ไปเป็นแคลไซท์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และผลจากเทคนิคการเรืองรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน (EDXRF) แสดงให้เห็นว่าเปลือกหอยชนิด *POMACEA CANALICULATA LAMARCK* มีแคลเซียมคาร์บอเนต แมกนีเซียมออกไซด์ Al_2O_3 และซิลิกอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ตามลำดับ สัญญาณที่วัดได้จากเทคนิคการดูดกลืนของอิเล็กตรอนไร้คู่ของแมงกานีสไอออนที่ได้ นำไปหาตัวแปรในสมการแฮมิลโทเนียน $H = \beta S \cdot g \cdot B + D[S_z^2 - S(S + 1) / 3] + S \cdot A \cdot I$ ได้ว่าในโครงสร้างอราโกไนท์มีค่า $g_X = 2.019(1)$, $g_Y = 2.010(1)$, $g_Z = 1.998(1)$, $A_x = -80.00$, $A_Y = -81.00$, $A_Z = 83.00$ G และในโครงสร้างแคลไซท์มีค่า $g_X = g_Y = 2.021(1)$, $g_Z = 1.998(1)$, $A_X = A_Y = 88.50$ และ $A_Z = 89.50$ G ตามลำดับ

จากเอกสารและงานวิจัยที่ผ่านมาได้นำเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มาใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้ทราบว่ามีโครงสร้างตามธรรมชาติเป็นโครงสร้างแบบอราโกไนท์และแคลไซท์ และได้นำไปใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างของเปลือกหอยน้ำจืด เปลือกหอยทะเลชนิดต่าง ๆ และซากฟอสซิลของสัตว์น้ำ พบว่ามีโครงสร้างตามธรรมชาติเป็นอราโก-ไนท์ เมื่อให้ความร้อนเข้าไปจะทำให้โครงสร้างเปลี่ยนรูปไปเป็นแคลไซท์ที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส และในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุพบว่าในเปลือกหอยทั้งหอยน้ำจืดและหอยทะเลมีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ในการใช้เทคนิคการดูดกลืนอิเล็กตรอนไร้คู่พบว่ามีโลหะไอออนสะสมอยู่ในโครงสร้าง

ดังนั้นในงานวิจัยชิ้นนี้จึงได้นำเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มาใช้ในการศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง เพื่อยืนยันว่าเมื่อให้ความร้อนแก่เปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงแล้ว โครงสร้างอราโกไนท์จะเปลี่ยนเป็นแคลไซท์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป โครงสร้างจะเปลี่ยนไปเป็นแคลไซท์โดยสมบูรณ์ วัดปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตและแร่ธาตุต่าง ๆ ในเปลือกหอยทั้งสองชนิดนี้ด้วยเทคนิคการวัดการเรืองรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน เพื่อดูความแตกต่างของบริเวณแหล่งน้ำที่ทำการเก็บตัวอย่างในแต่ละบริเวณในงานวิจัยที่ผ่าน ๆ มา และใช้เทคนิคการดูดกลืนอิเล็กตรอนไร้คู่เพื่อศึกษาถึงชนิดของโลหะไอออนและตำแหน่งที่เข้าไปสะสมอยู่ในโครงสร้างของเปลือกหอยทะเลทั้งสองชนิด และนำผลที่ได้ไปหาค่าตัวแปรในสมการแฮมิลโทเนียนต่อไป เมื่อทราบถึงชนิดของโลหะไอออนแล้วสามารถใช้งานวิจัยนี้ประกอบการเลือกวิธีที่จะนำมาทำการดึงโลหะไอออนออกจากโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนตและทำการสกัดแคลเซียมนำไปใช้ประโยชน์ได้ เช่น นำไปใช้ในการเตรียมสารไฮดรอกซี่อะพาไทต์ (Hydroxyapatite) ที่เป็นองค์ประกอบหลักในกระดูก เป็นต้น

บทที่ 3
อุปกรณ์และวิธีดำเนินการทดลอง

3.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

จัดหาเปลือกหอยลาย (*PAPHIA UNDULATA*) และเปลือกหอยแครง (*ARCA GRANULOSE*) ที่ได้จากศูนย์ศึกษาธรรมชาติป่าชายเลน จังหวัดสมุทรสาคร นำมาทำความสะอาดโดยการแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำมาล้างด้วยน้ำสะอาดเพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่บนผิวด้านนอกและเนื้อเยื่อต่าง ๆ ที่ตกค้างอยู่บนผิวด้านในของเปลือกหอยให้หมด นำเปลือกหอยที่ล้างสะอาดแล้วไปตากให้แห้ง แล้วนำเปลือกหอยลายและหอยแครงตัวอย่างไปบดให้เป็นผงแป้งละเอียด

3.2 กระบวนการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่าง

3.2.1 วิธีดำเนินการวิจัย (สถานที่ทำการทดลองและเก็บข้อมูล)

3.2.1.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

- การเตรียมตัวอย่าง เช่น ล้างทำความสะอาด บดให้เป็นผง การถ่ายภาพด้วยกล้องดิจิตอล การเผา
- X-ray diffractrometer; XRD, Bruker Diffractrometer; Model D8 Advanced

3.2.1.2 ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer; EDXRF, JEOL-LMS-6400; 2000EDX
- Electron Spin Resonance; ESR, X-band JEOL JESRE2X spectrometer
- FTIR spectrometer; Perkin Elmer FTIR spectrometer, Model PE2000
- Scanning Electron Microscopy ; SEM, Hitashi S-2500

3.3 การดำเนินการวิจัย

การจัดเตรียมตัวอย่างหอยทะเลที่นำมาวิจัยนั้นจะเน้นหนักไปที่เปลือกของหอยแครงและหอยลาย เนื่องจากเป็นเศษที่เหลือจากการบริโภคและมีการนำไปประยุกต์ใช้กับการเตรียมสารไฮดรอกซี่อะพาไทท์ หรือพวกวัสดุทางการแพทย์ เช่น พวกกระดูกเทียม ในการวิจัยนี้มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.3.1 ได้มีการจัดหาเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง ที่จับได้จากชายฝั่งทะเลอ่าวไทยบริเวณ จ.สมุทรสาคร นำเปลือกหอยทะเลที่ตายแล้วมาล้างทำความสะอาดที่ห้องปฏิบัติการด้วยสารโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยทำการแช่ไว้นาน 12 ชั่วโมงเพื่อให้สารจำพวกโปรตีนเนื้อหอย และเนื้อเยื่ออื่น ๆ หลุดออกไป แล้วล้างด้วยน้ำสะอาดและคัดแยกเปลือกหอยทะเลตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่ม เพื่อจะได้นำไปศึกษาต่อไป

3.3.2 หลังจากคัดแยกแล้วนำเปลือกหอยไปถ่ายภาพด้วยกล้องดิจิตอล และถ่ายรูปลักษณะโครงสร้างอย่างละเอียดด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

3.3.3 นำเปลือกหอยลายและหอยแครงตัวอย่าง ไปบดให้ละเอียดแยกออกเป็นสี่ส่วนเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน (Energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy; EDXRF), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD), เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron spin resonance; ESR)

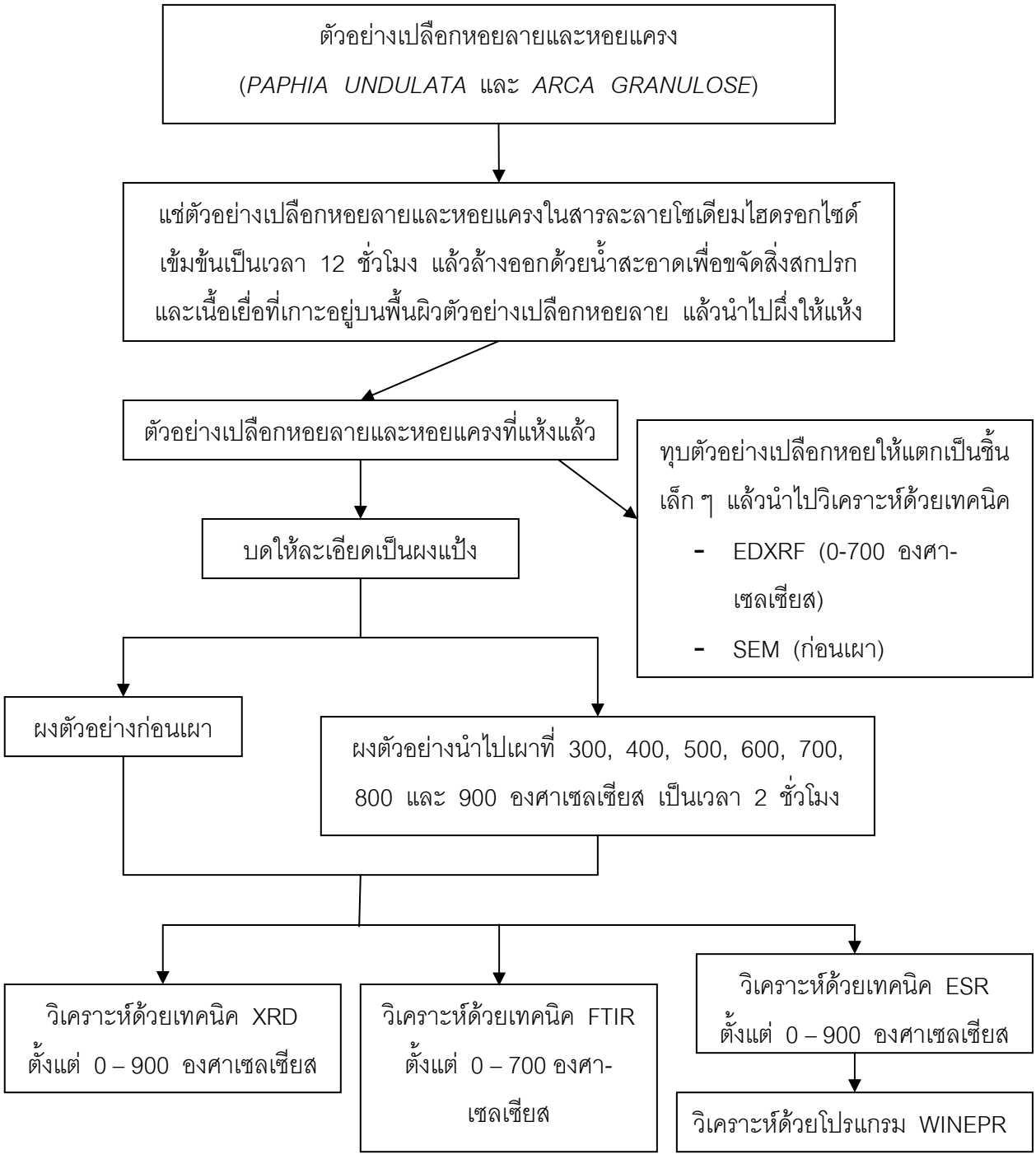
3.3.4 หลังจากนั้นนำเปลือกหอยลายและหอยแครงไปเผาที่อุณหภูมิ 300, 400, 500, 600, 700, 800 และ 900 °C ในบรรยากาศเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วค่อยนำไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคที่กล่าวไว้ในข้อ 3 โดยสัญลักษณ์ที่ใช้แทนตัวอย่างในการทำวิจัยเป็นดังนี้

ตาราง 2 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้แทนผงตัวอย่าง 16 ตัวอย่าง

ชนิดตัวอย่าง	ผงตัวอย่างหอยลาย	ผงตัวอย่างหอยแครง
ก่อนเผา	Cal_c	CaCO3_AG
เผาที่ 300 °C	Cal_300	CaCO3_300
เผาที่ 400 °C	Cal_400	CaCO3_400
เผาที่ 500 °C	Cal_500	CaCO3_500
เผาที่ 600 °C	Cal_600	CaCO3_600
เผาที่ 700 °C	Cal_700	CaCO3_700
เผาที่ 800 °C	Cal_800	CaCO3_800
เผาที่ 900 °C	Cal_900	CaCO3_900

3.3.5 นำสเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปีมาทำการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม WINEPR ให้ได้สเปกตรัมที่ใกล้เคียงกันมากที่สุด เพื่อคำนวณหาแฮมิลโทเนียนพารามิเตอร์ต่าง ๆ

ผงตัวอย่างที่นำมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างและคุณสมบัติ โดยใช้ XRD, EDXRF, FTIR SEM และ ESR แสดงแผนผังสรุปกระบวนการทดลองดังภาพประกอบ 12



ภาพประกอบ 12 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและวิธีการทดลองเพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะทางกายภาพและชีวภาพของเปลือกหอยลายและหอยแครง (*PAPHIA UNDULATA* และ *ARCA GRANULOSE*)

3.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ทฤษฎีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการนำมาวิเคราะห์และศึกษาถึงโครงสร้างของสสาร สำหรับผงตัวอย่าง การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงถึงโครงสร้างผลึกของมันได้ดี แบบแผนการเลี้ยวเบนถูกนำไปวิเคราะห์โดยคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ถึงการเปลี่ยนแปลงเฟส ผลของความร้อนต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสสามารถตรวจสอบได้โดยเครื่องมือวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD Spectrometer) Bruker D8 ADVANCE โดยใช้การแผ่รังสีของ CuK (1.54060 Å) และ CuK (1.54439 Å) ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่วัดได้เป็นฟังก์ชั่นของการเลี้ยวเบนเป็น 2θ เงื่อนไขการวัดของเครื่องมือมีดังนี้ คือ

- 2θ หมุนไปในช่วงจาก 20° ถึง 60°
- อัตราการหมุน 0.02° ต่อวินาที
- สำหรับผงตัวอย่างก่อนเผา, time per step เท่ากับ 8.00 วินาที
- สำหรับตัวอย่างที่เผาให้ความร้อน, time per step เท่ากับ 14.00 วินาที
- เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ถูกสั่งให้เครื่องทำงานที่ 30 กิโลโวลท์ และ 50 มิลลิแอมแปร์

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดงถึงแบบแผนการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกของแข็งต่าง ๆ ด้วยแบบแผนการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ผู้วิจัยสามารถจำแนกแร่ธาตุที่ไม่รู้จัก หรือขนาดของโครงสร้างในระบบอะตอมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแร่ธาตุที่ถูกจำแนกเรียบร้อยแล้ว มีการหาค่าข้อมูลระบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของธาตุแต่ละชนิดเป็นพัน ๆ ชนิด ข้อมูลเหล่านี้ถูกรวบรวมเข้าด้วยกันและถูกตีพิมพ์โดย JCPDS ซึ่งถูกใช้เป็นฐานข้อมูลเกี่ยวกับการเลี้ยวเบนส่วนกลางนานาชาติ

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ใช้วัดโครงสร้างผลึกของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง โดยนำตัวอย่างเล็กน้อยประมาณ 50 กรัม ไปบดด้วยครกอลูมินาให้ละเอียดเป็นผงแป้ง จะพบการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างผลึกหลังจากให้ความร้อนโดยวัดด้วยเทคนิค XRD ที่ใช้การแผ่รังสี CuK_{α}

3.5 เครื่องมือวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

เครื่องมือวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ มีส่วนประกอบต่าง ๆ ที่สำคัญ ดังภาพประกอบ 13 คือ

3.5.1 แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray generator) ตำแหน่ง R สำหรับเครื่องมือการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จะใช้เวลาวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนขนาน ดังนั้นความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาจากเครื่องกำเนิดจะต้องมีเพียงพอและสม่ำเสมอ โดยแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่ใช้จะเป็น

หลอดรังสีเอ็กซ์ชนิดหน้าต่างด้านข้าง จะมีส่วนประกอบสำคัญ คือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เป็นขั้วแคโทด ขั้วแอโนดเป็นเป้าโลหะของทองแดง (Cu) และเครื่องกำเนิดความต่างศักย์สูงประมาณ 100 กิโล-โวลต์ (kV) จึงต้องมีระบบหล่อเย็นช่วยระบายความร้อนให้กับหลอดรังสีเอ็กซ์ด้วย ส่วนหลักการเกิดรังสีเอ็กซ์จะมีกระบวนการเช่นเดียวกับหลอดรังสีเอ็กซ์ชนิดหน้าต่างด้านปลาย

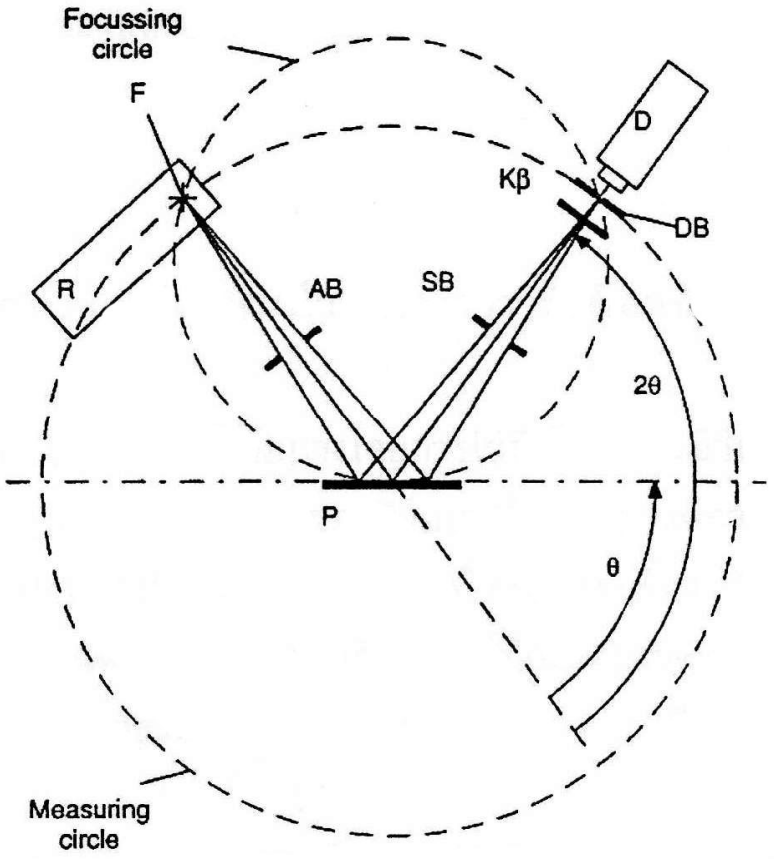
3.5.2 โกนิโอมิเตอร์ (Goniometer) เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเครื่องมือการเลี้ยวเบน ประกอบด้วยระบบสลิต คือ

ก. สลิตช่องลู่ออกรังสี (Divergence slit) จะวางไว้ระหว่างหลอดรังสีเอ็กซ์และตำแหน่งที่วางสารตัวอย่าง (AB) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวจำกัดปริมาณการลู่ออกของรังสีให้ตกลงเฉพาะบนสารตัวอย่าง

ข. สลิตช่องรับรังสีเอ็กซ์ (Receiving slit) จะวางอยู่ในตำแหน่ง (SB) ซึ่งอยู่ระหว่างที่วางสารตัวอย่าง (P) กับเครื่องตรวจวัด (DB) โดยสลิตช่องรับรังสีเอ็กซ์และเครื่องตรวจวัดจะต้องติดอยู่กับชิ้นส่วนที่หมุนได้รอบสารตัวอย่าง ซึ่งสลิตช่องรับรังสีเอ็กซ์จะทำหน้าที่โฟกัสรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากสารตัวอย่างให้เข้าสู่เครื่องตรวจวัด

ค. ฟิลเตอร์ (Filter) จะวางไว้ระหว่างช่องรับรังสี (SB) และเครื่องตรวจวัด (DB) ทำหน้าที่ในการกรองรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการออกก่อนเข้าสู่เครื่องตรวจวัดสำหรับในการวิเคราะห์ในงาน XRD ส่วนใหญ่จะใช้ความยาวคลื่นในช่วงแคบ ๆ และมีความยาวคลื่นเดียว ซึ่งมักจะใช้เส้น K_α ที่มีความเข้มสูง จึงใช้โลหะนิกเกิล (Ni) เป็นตัวกรองความยาวคลื่นเส้น K_β ออกไป

3.5.3 เครื่องตรวจวัดรังสี (X-ray detector) วางไว้ในตำแหน่ง DB คือ เครื่องตรวจวัดชนิดประกายแสง (Scintillation detector) จะใช้โซเดียมไอโอไดด์เป็นผลึกกระจายแสง เครื่องตรวจวัดที่ใช้นี้สามารถวัดรังสีเอ็กซ์ได้ในช่วงระหว่าง 0.05 – 0.3 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 13 แสดงอุปกรณ์ชุดวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

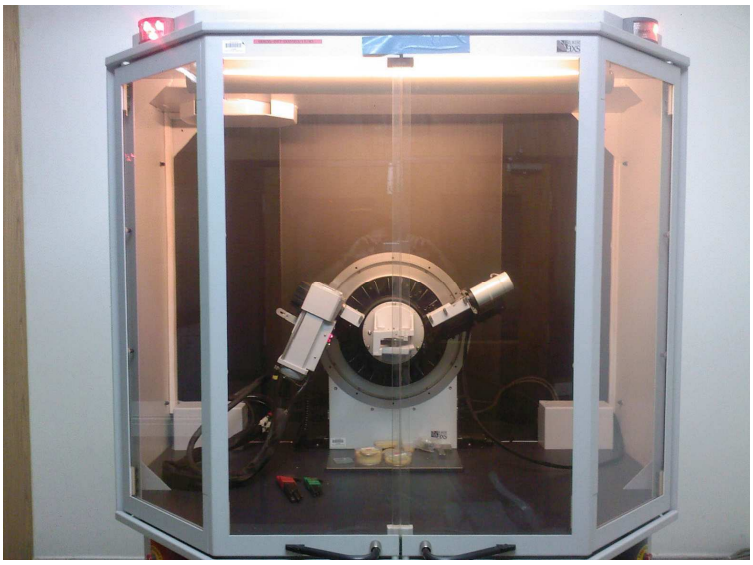
ที่มา: Schlotz R; & Uhlig S. Introduction to X-Ray Diffractometer Analysis (XRD). Karlsruhe. Bruker Analytical X-Ray Systems. 2000. p. 32.

3.6 การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

กระบวนการวิเคราะห์มีดังนี้ คือ รังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากหลอดรังสีเอ็กซ์จะถูกจำกัดปริมาณโดยสลิตช่องลู่ออก (Divergence slit) ให้ตกกระทบเฉพาะบนตัวอย่างซึ่งวางอยู่ในโกนิโอมิเตอร์ รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกโฟกัสโดยสลิตช่องรับรังสีเอ็กซ์ (Receiving slit) และจะกรองเส้นรังสีเอ็กซ์ K_β ออกไปโดยใช้ฟิลเตอร์เพื่อให้มีเส้นรังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดียว คือ เส้นรังสีเอ็กซ์ K_α ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจวัด และระบบการวัดจะจัดให้สลิตช่องรับรังสีเอ็กซ์ และเครื่องตรวจวัดวัดติดอยู่กับชิ้นส่วนที่สามารถหมุนได้รอบสารตัวอย่าง เพื่อใช้วัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมา สารตัวอย่างและเครื่องตรวจวัดจะถูกจัดให้อยู่ในสภาพการหมุนไปด้วยอัตราส่วน

ของมุมเป็น θ ต่อ 2θ เสมอ จึงทำให้ผลการวิเคราะห์จะแสดงออกมาในรูปสเปกตรัมระหว่างค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่วัดได้กับมุม 2θ

โดยทั่วไป X-ray diffractometer ใช้กับงานที่เป็นผงที่อัดให้มีขนาด 25×12.5 ตารางมิลลิเมตร สัญญาณที่ตรวจจับได้จะแสดงออกมาในรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสี (Diffraction pattern) ความเข้มของสัญญาณขึ้นกับหลายแฟกเตอร์ด้วยกัน เช่น โครงสร้างของวัสดุ ปริมาตรของวัสดุที่แผ่รังสี (Volume of irradiated material) รูปทรงของการหักเห (Diffraction geometry) และการวางชิ้นงาน (Sample aligment) เป็นต้น ตำแหน่งของพีค (Peak) ที่มีค่ามากที่สุดสามารถบอกถึงขนาดและรูปทรงของหน่วยเซลล์ได้ในขณะที่ความกว้างใช้ในการหาค่าขนาดการจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรนของวัสดุที่มีหลายผลึก บางครั้งตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่วัดได้อาจจะเลื่อนไปทำให้มีค่ามุมที่สูงขึ้น ส่วนความเข้มของสัญญาณที่ได้อาจเป็นไปตามค่าในมาตรฐาน (Standard card) ก็เป็นเพราะการจัดเรียงตัวในทิศทางที่เหมาะสม (Preferred orientation) ของอะตอม การประมาณการจัดเรียงตัวของอะตอมทั้งหมดเราจำเป็นต้องเทียบความเข้มของสัญญาณที่วัดได้ (Measured intensity) กับความเข้มของสัญญาณมาตรฐาน โดยความกว้างพีค (FWHM) ที่เพิ่มขึ้นนั้นเป็นผลมาจากขนาดของเมล็ดผลึกเพียงเท่านั้น จึงสามารถบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความกว้างของพีคกับขนาดของเมล็ดผลึกได้ นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ยังสามารถให้ข้อมูลที่บอกถึงส่วนผสมทางเคมีของเฟส (Phase composition) และค่าพารามิเตอร์ของแลตทิช (Lattice parameter) อีกด้วย



ภาพประกอบ 14 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ Bruker D8 ADVANCE

3.7 การวัดค่าการกระจายพลังงานจากการวาวรังสีเอ็กซ์ (EDXRF)

เครื่องวัดค่าการกระจายพลังงานจากการวาวรังสีเอ็กซ์ (XRF Kenvex EDX-771 Super-dry) เลือกใช้สำรวจองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงตัวอย่าง ปริมาณที่แน่นอนนั้นสามารถหาได้โดยเทียบอินทิเกรทความเข้มของพีคที่ถูกเลือกกับข้อมูลพื้นฐานของรังสีเอ็กซ์ของส่วนประกอบที่นำมาอ้างอิง ความเร่งศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กตรอนเท่ากับ 37.5 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.40 มิลลิแอมแปร์ ตัวอย่างเหล่านั้นถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDXRF เพื่อหาจำนวนของธาตุจำนวนเล็กน้อยในเปลือกหอย และหาค่าประมาณ ทฤษฎี EDXRF ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางเพื่อวัดองค์ประกอบของธาตุที่เป็นส่วนประกอบ เมื่อทฤษฎีนี้ให้ผลเร็วและไม่ทำลายตัวอย่าง มันเป็นทฤษฎีทางเลือกสำหรับสนามประยุกต์และควบคุมส่วนประกอบต่าง ๆ เพื่อการผลิตทางด้านอุตสาหกรรมขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้ EDXRF สามารถทำขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้รังสีเอ็กซ์เพียงอย่างเดียวแต่ใช้การกระตุ้นแหล่งกำเนิดปฐมภูมิที่ให้อนุภาคแอลฟา, โปรตอน หรือลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงด้วย บางครั้งอะตอมกลับสู่เงื่อนไขเสถียรของมัน แทนการปล่อยรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวออกมาโดยเปลี่ยนแปลงพลังงานในการกระตุ้นโดยตรงที่อิเล็กตรอนวงนอกทำให้อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากอะตอม

การวัดค่าการกระจายพลังงานจากการวาวรังสีเอ็กซ์ (EDXRF) ใช้วัดปริมาณของออกไซด์ของโลหะในตัวอย่าง เช่น $CaCO_3$, MgO, และอื่น ๆ

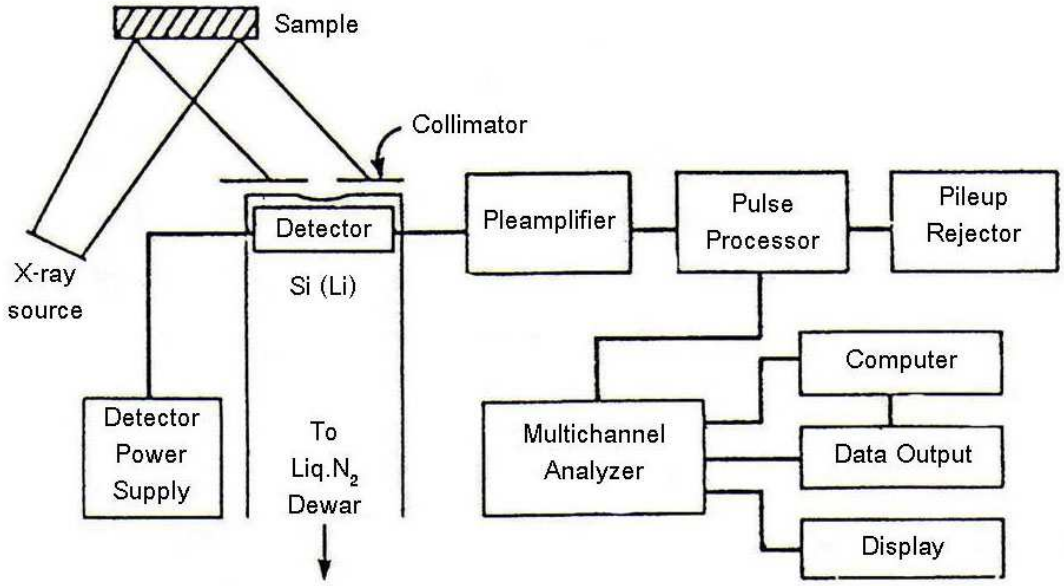
3.8 เครื่องวัดสเปกตรัมการวาวรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน (Energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer: EDXRF)

EDXRF มีส่วนประกอบของเครื่องมือที่สำคัญ ดังภาพประกอบ 15 คือ

ก. แหล่งกำเนิดรังสี เครื่องมือชนิดนี้สามารถใช้แหล่งกำเนิดรังสีได้ทั้งจากหลอดรังสีเอ็กซ์หรือไอโซโทปของกัมมันตรังสี ถ้าเป็นหลอดรังสีเอ็กซ์จะใช้ลวดทังสเตนเป็นแคโทด ส่วนเป้าแอโนดเป็นโลหะพวกทองแดง โมลิบดีนัม นิกเกิล โรเดียม โดยรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นเมื่อทังสเตนได้รับความร้อนทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา แล้วอิเล็กตรอนนี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงที่จ่ายระหว่างขั้วแอโนดและขั้วแคโทดไปชนเป้าแอโนด และเกิดการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา

ข. ตัวทำขนาน (Collimator) ทำหน้าที่บังคับลำรังสีเอ็กซ์ให้เป็นลำขนานเพื่อเข้าสู่เครื่องตรวจวัด

ค. เครื่องตรวจวัด จะเป็นเครื่องตรวจวัดชนิดสารกึ่งตัวนำ ที่ใช้เป็นซิลิกอนที่มีลิเทียมเจือปนอยู่ [Si(Li)] ซึ่งเครื่องตรวจวัดชนิดนี้มีกำลังแยกพลังงานในแต่ละช่วงได้ดี



ภาพประกอบ 15 แสดงระบบวิเคราะห์การวาวรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน

ที่มา: แม้น อมรสิทธิ์และอมร เพชรสม. Principles and Techniques of Instrumental Analysis. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ; 2534. หน้า 450.

อุปกรณ์ชุดนี้จะมีองค์ประกอบไม่ซับซ้อนมากเมื่อเปรียบเทียบกับระบบการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอ็กซ์แบบกระจายความยาวคลื่น คือ ระบบการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอ็กซ์แบบการกระจายพลังงาน จะจัดให้ระบบแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์และเครื่องตรวจวัดเป็นแบบตรึงอยู่กับที่ไม่มีผลึกที่ใช้ในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ส่วนตำแหน่งสารตัวอย่างจะวางอยู่ใกล้กับเครื่องตรวจวัดรังสี เครื่องตรวจวัดจึงวัดรังสีเอ็กซ์ที่เรืองออกมาจากสารตัวอย่างโดยตรง จึงส่งผลให้ความแรงของรังสีที่เข้าสู่เครื่องตรวจวัดแบบนี้จะมากกว่าระบบการวัดแบบกระจายความยาวคลื่นถึง 100 เท่า และอุปกรณ์ชนิดนี้สามารถวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ปล่อยออกมาได้พร้อมกันหลายช่วง ดังนั้นเครื่องตรวจวัดที่ใช้จึงต้องมีกำลังแยกพลังงานในแต่ละช่วงได้ดี

3.9 การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค EDXRF

ขั้นตอนกระบวนการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ถูกส่งไปยังสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดอันตรกิริยากับธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่าง จึงเกิดการวาวของรังสีเอ็กซ์ขึ้น และให้รังสีเอ็กซ์ที่วาวออกมาผ่านตัวทำขนาน เพื่อทำให้ลำรังสีเอ็กซ์เป็นลำขนานเข้าสู่เครื่องตรวจวัด

โดยตรง สัญญาณที่ได้จากเครื่องตรวจวัดถูกส่งไปยังเครื่องขยายสัญญาณให้ใหญ่พอที่จะวัดได้ถูกต้อง เพื่อส่งไปยังเครื่องวิเคราะห์ เครื่องวิเคราะห์จะทำหน้าที่แยกขนาดพลังงานในแต่ละช่วง จากสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ที่วาวออกมาจะทำให้ทราบถึงชนิดและปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้

3.10 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

ทำการตรวจวัดเปลือกหอยตัวอย่างทั้งสองชนิด ด้วย FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) รุ่น PERKIN ELMER MODEL2000 ที่แหล่งกำเนิดแสงเป็นเลเซอร์สีแดง ที่ความยาวคลื่น 632.28 nm และสแกนการดูดกลืนตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่น 400-4000 cm^{-1} สเปกตรัมจะเป็นผลมาจาก IR โหมดที่เกิดจากการสั่นภายในโครงสร้างของสารประกอบที่เป็นอิเล็กตริกไดรโพลโมเมนต์ (electric dipole moment) และทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง 293 K



ภาพประกอบ 16 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีเป็นเทคนิคที่ใช้วัดการกระเจิงของแสง โดยใช้แสงสีเดียวที่มีความเข้มสูง เช่น ลำแสงเลเซอร์ (Laser beam) จากแหล่งกำเนิดแสงเข้าไปยังตัวกลางที่โปร่งใสในที่นี้จะใช้อาร์กอนเลเซอร์แสงเป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยลำแสงเลเซอร์ส่วนใหญ่จะผ่านทะลุไปได้และจะมีแสงบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางด้วยการชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) กับโมเลกุลของสารตัวอย่างเรียกว่า “การกระเจิงแบบเรย์ลี (Raleigh scattering)” ซึ่งความถี่ยังคงเดิม ในขณะเดียวกันจะมีแสงที่มีการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เกิดขึ้นด้วย ทำให้เกิดการสั่น

ของโมเลกุลขึ้นแล้วกระเจิงออกไปเล็กน้อย แสงที่กระเจิงนี้จะให้สเปกตรัมออกมาในรูปการกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ซึ่งมีค่าความถี่ของแสงเปลี่ยนไปจากเดิมเล็กน้อย และมีค่าความแตกต่างของจำนวนเลขคลื่น (Wave number) ของแสงที่กระเจิงจากตัวอย่างกับแสงเลเซอร์ที่ใช้ยิงตัวอย่างถูกกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์พลังงาน hν ให้ไปอยู่ที่สถานะเสมือน (Virtual state) ซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียรอยู่ที่นั่นชั่วระยะเวลาหนึ่งแล้วตกลงมาอยู่ที่ชั้นสถานะพื้น (Ground state) ตามปกติก่อนถูกกระตุ้น

ก. โมเลกุลบางส่วนจะกลับสู่สถานะเดิมโดยการปล่อยพลังงานออกมาซึ่งเป็นแสงที่กระเจิงแบบ Raleigh line

ข. โมเลกุลบางส่วนกลับสู่สถานะที่สูงกว่าสถานะพื้นจะปล่อยพลังงานออกมาซึ่งเป็นแสงที่กระเจิงแบบรามาน โดยพลังงานเท่ากับ hν พลังงานเดิมของแสงเลเซอร์ เส้นสเปกตรัมที่ได้เรียกว่าเส้นสโตกส์ (Stoke line) อย่างไรก็ตามโมเลกุลที่อยู่ที่ระดับพลังงานสูงอาจถูกกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์พลังงาน $h\nu_1$ ให้ขึ้นไปที่สถานะเสมือน และเส้นสเปกตรัมที่ได้จะแสดงออกมาเกิดจากการนำวัสดุตัวอย่างไปกระตุ้นด้วยแสงดังกล่าว จะได้ผลที่ปรากฏออกมาเป็นทั้งเส้นแอนติสโตกส์ (Anti-stoke line) และเส้นสโตกส์ (Stoke line) แต่อัตราส่วนจะเป็นแบบ 1:10 ดังนั้น เส้นสเปกตรัมที่ปรากฏทั้งหมดจึงเป็นของเส้นสโตกส์ การดูดกลืนแสงเลเซอร์ที่ใช้ยิงไปกระตุ้นนั้นผลที่ได้เกิดจากการที่อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะ (Electronic transitions) ระหว่างวงโคจร (Orbital) ของโมเลกุลหรือไอออน การเปลี่ยนแปลงพลังงานของการเปลี่ยนสถานะแบบนี้มีค่อนข้างมากเนื่องจากการเกิดการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electronic transition) ดังนั้น จึงมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกี่ยวกับการหมุน และการสั่นสะเทือนเกิดขึ้นพร้อมกันเสมอ เมื่อนำวัสดุแผ่นใสที่ได้จากการบีบอัดผงเปลือกหอยลายและผงเปลือกหอยแครงไปวิเคราะห์โดยนำไปวางไว้ในเครื่องมือ แล้วปล่อยให้ลำแสงของอาร์กอนเลเซอร์ที่มีสีเขียวผ่านไปยังพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้เกิดการกระเจิงของแสงตาม Space group แต่จะสามารถเห็นได้เพียงบางตำแหน่งเท่านั้น เพราะมันมีการซ้อนทับกันของอิเล็กตรอนในแต่ละระดับพลังงานซึ่งจะต้องเป็นไปตามกฎการเลือก (Selection rule) โดยจะรวมกันระหว่างของโหมดที่เป็นรามาน Active modes หรือ IR modes

สถานะกระตุ้นอันดับหนึ่งและสถานะพื้น (First excited electronic state and ground state) เราใช้เส้นในแนวระนาบแทนระดับพลังงานที่แน่นอนของการสั่น โดยพลังงานที่เกิดจากการสั่นจะมีค่าน้อยมาก ระยะทางของเส้นในแนวระนาบแทนผลต่างของระยะทาง สำหรับพันธะเคมีที่สภาวะสมดุลระหว่างสถานะของอิเล็กตรอน (Electronic states) และการดูดกลืนของสเปกโทรสโคปี (Electronic absorption spectroscopy) ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สั้นมาก (ประมาณ 10-15 วินาที) ดังนั้นอะตอมหรือโมเลกุลเดิม เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก

สถานะพื้นขึ้นไปยังสถานะกระตุ้น (Excited state) อิเล็กตรอนสั่นแบบไม่มีการเปลี่ยนแปลงระยะทางระหว่างอะตอม ที่อุณหภูมิปกติโมเลกุลหรือว่าอะตอมทั้งหลายดำรงอยู่ที่สถานะพื้นของการสั่น (Vibrational state) ต่ำสุดเป็นส่วนมาก การเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นของอิเล็กตรอนขึ้นไปยังสถานะของการสั่น (Vibrational state) ใด ๆ ของสถานะกระตุ้นอันดับหนึ่ง (First excited electronic state) จึงยอมให้เกิดขึ้นได้ตามกฎการเลือก (Selection rules)

3.11 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

โครงสร้างระดับไมโครของเปลือกหอยตัวอย่างเราสามารถนำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) โดยเครื่อง Hitachi S-2500 โดยทุบเปลือกหอยตัวอย่างให้แตกเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วนำไปทำการสังเกตพื้นผิวซึ่งพื้นผิวที่แตกร้าวสามารถสังเกตได้ดีกว่าพื้นผิวปกติ โดยยึดชิ้นตัวอย่างบนแท่นทองเหลืองและพ่นเคลือบด้วยไอออนของ Pt และ Pd หลังจากนั้นตัวอย่างจะถูกตรวจสอบและถ่ายภาพภายใต้ scanning electron microscopy

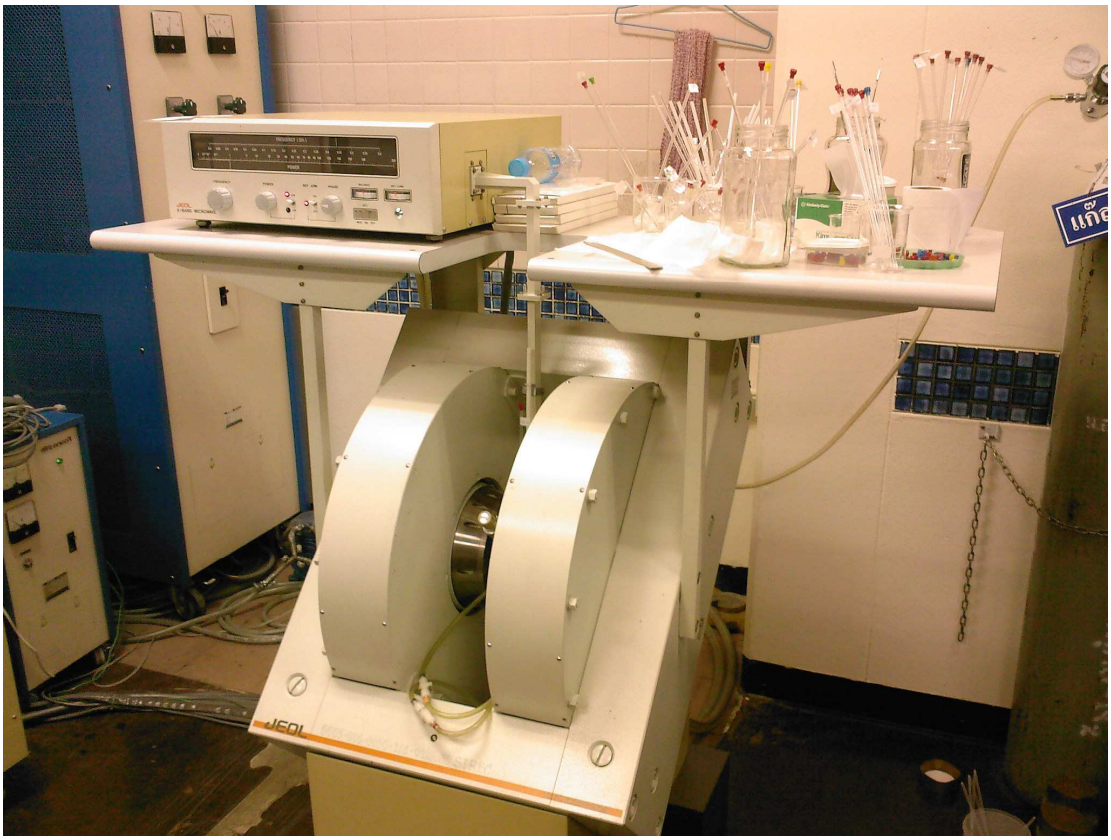
3.12 กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy)

เป็นเครื่องมือสำหรับศึกษาชิ้นงานที่ต้องการกำลังขยาย (Magnification) และความชัดลึก (Depth of field) สูง ชิ้นงานตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้ส่วนใหญ่ต้องได้รับการขัดละเอียดและกัดกรด เช่นเดียวกับการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสง กำลังขยายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะอยู่ในช่วง 1,500 ถึงมากกว่า 50,000 เท่า ส่วนความชัดลึกจะมากกว่ากล้องชนิดใช้แสงถึง 300 เท่า การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยทั่วไป อาศัยหลักการเร่งอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดด้วยศักย์ไฟฟ้าค่าสูง (ประมาณ 5-30 กิโลโวลต์) ลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าทำให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กลงเมื่อตกกระทบชิ้นงาน ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะปรากฏที่หน้าจอ พื้นผิวของชิ้นงานจะถูกกราด (Raster) ด้วยลำอิเล็กตรอนในพื้นที่ขนาดเล็ก ๆ อันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับพื้นผิวชิ้นงานทำให้มีอิเล็กตรอนและการปลดปล่อยพลังงานออกมาหลายรูปแบบ เช่น อิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับ (Backscatter electron) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เออเจย์อิเล็กตรอน (Auger electron) สัญญาณรังสีเอ็กซ์ที่เกิดแบบต่อเนื่อง (Continuous x-ray) และสัญญาณรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าเฉพาะ (Characteristic x-ray) เป็นต้น สัญญาณที่ได้เหล่านี้จะให้ข้อมูลของชิ้นงาน ณ จุดที่อิเล็กตรอนตกกระทบ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดมาตรฐานจะใช้สัญญาณจากลำอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นหลักในการสร้างภาพ เนื่องจากเป็นสัญญาณที่มาจากพื้นที่ที่สัมผัสกับลำอิเล็กตรอนโดยตรง ดังนั้นความสามารถในการแยก

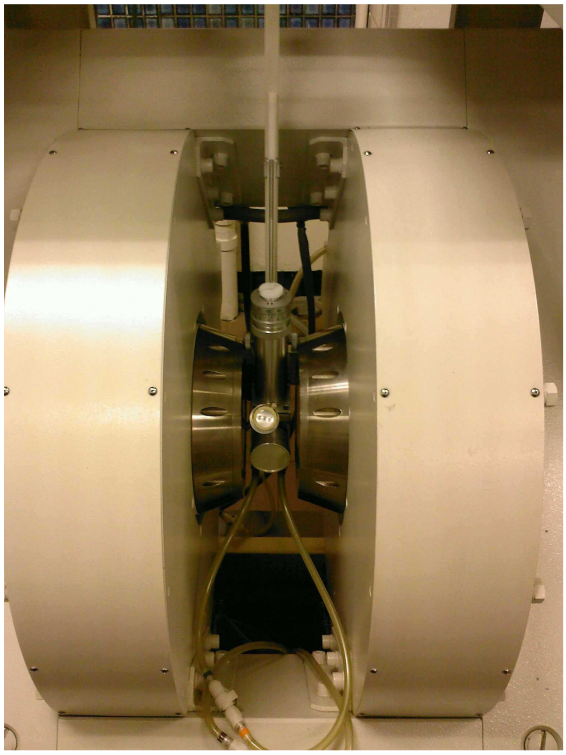
รายละเอียด (Resolution) ของภาพจึงสูงมากหรือให้รายละเอียดของภาพดีกว่าอิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับ (Backscatter electron) อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) จะติดตั้งอยู่ทางด้านขวาของลำอิเล็กตรอน โดยมีตะแกรงไบแอส +200 โวลต์ติดอยู่ด้านหน้า เนื่องจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีพลังงานเพียงประมาณ 30-50 อิเล็กตรอนโวลต์เท่านั้น ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานต่ำเหล่านี้ถูกดึงให้วิ่งไปยังอุปกรณ์ตรวจจับได้ด้วยศักย์ไบแอส 200 โวลต์ บริเวณผิวชิ้นงานที่ใช้ในการสร้างภาพ คือ บริเวณที่ถูกกราดด้วยอิเล็กตรอน ลำอิเล็กตรอนจะวิ่งกราดเป็นเส้นตรงเท่ากับความกว้างของบริเวณที่ถูกกราด ขณะที่ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่นั้น สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกปล่อยออกมาจากพื้นผิวและถูกจับด้วยตัวตรวจวัด (detector) ความเข้มของสัญญาณที่ไม่เท่ากันจะเป็นสิ่งที่ควบคุมความสว่าง (Brightness) ของภาพที่จอมอนิเตอร์ เมื่ออิเล็กตรอนกราดไปจนถึงจุดสิ้นสุดของเส้น มันจะวิ่งกลับไปยังขอบเริ่มต้นอย่างรวดเร็วและเลื่อนตำแหน่งต่ำลงจากเส้นที่เพิ่งกราดไป และกราดไปเช่นเดิมจนเต็มพื้นที่ เราจะได้ภาพของพื้นที่ที่ถูกลำอิเล็กตรอนกราดนั้น โดยปกติกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมี Line scan ประมาณ 1000 เส้น เพื่อสร้างภาพขนาด 10×10 ตารางเซนติเมตร การส่องกราดที่สมบูรณ์จะเกิดภายใน 1/30 วินาที นั่นคือ ภาพที่ปรากฏบนหน้าจอ จำนวนของอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่มาถึงอุปกรณ์ตรวจจับขึ้นอยู่กับหลายแฟกเตอร์ เช่น ความลาดเอียงของพื้นผิวของชิ้นงานที่สัมพันธ์กับตำแหน่งของอุปกรณ์ตรวจจับ เช่น ถ้าพื้นผิวเอียงเข้าหาอุปกรณ์ตรวจจับ จำนวนอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่ไปถึงก็จะมีจำนวนมาก ภาพที่ได้จะมีความสว่างมาก ส่วนสัญญาณของอิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับ (Backscatter electron) ก็สามารถให้ข้อมูลที่แสดงลักษณะของพื้นผิวได้ แต่อุปกรณ์ตรวจจับได้รับศักย์ไบแอสเพียง -50 โวลต์ ซึ่งเพียงพอที่จะผลักสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ แต่ไม่มากพอที่จะผลักสัญญาณของอิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับที่มีพลังงานสูง 16-18 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับจะมีแนวโน้มที่จะเดินทางเป็นเส้นตรง ดังนั้น สัญญาณที่อยู่ในแนว Line-of-sight ระหว่างจุดอิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงานกับด้านหน้าของอุปกรณ์ตรวจจับจึงถูกตรวจจับไว้ได้ นั่นหมายถึง อิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับแสดงลักษณะของความแตกต่างทางพื้นผิว (Topographic contrast) ได้ดีกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ลักษณะสำคัญของอิเล็กตรอนชุดที่เกิดจากการกระเจิงกลับอีกประการหนึ่งคือ ประสิทธิภาพของการกระเจิง (Scattering coefficient) คือจำนวนของอิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับต่อจำนวนของอิเล็กตรอนที่ตกกระทบ ดังนั้นอิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับสามารถแสดงความแตกต่างของบริเวณในวัสดุที่มีเลขอะตอมของธาตุแตกต่างกันได้ แต่ถ้าชิ้นงานนั้นเป็นของผสมเนื้อเดียวกัน (Homogeneous mixture) ของธาตุหลายชนิด ค่าประสิทธิภาพของการกระเจิงจะขึ้นกับสัดส่วนโดยน้ำหนัก (Weight fraction) ขององค์ประกอบนั้น ๆ

3.13 อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (electron spin resonance ; ESR)

เครื่องรุ่น JEOL ESR spectrometer JES-RE2X นำมาใช้ในการวิเคราะห์ชนิดของสารพาราแมกนีติกไอออนในเปลือกหอยทั้งสองชนิดทั้งก่อนให้ความร้อนและหลังการให้ความร้อนโดยจะใช้คลื่นไมโครเวฟในช่วง X-Band โดยทำการวิเคราะห์การดูดกลืนสนามแม่เหล็กช่วง 0-1000 mT โดยศูนย์กลางของสนามแม่เหล็กอยู่ที่ 325 mT ค่าคงที่ของเวลา 0.03 วินาที ความถี่ 9 GHz ที่อุณหภูมิห้อง อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR) เป็นเทคนิคที่ใช้ประโยชน์ได้มีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับใช้ตรวจหาสารแม่เหล็กไอออนในสสาร



ภาพประกอบ 17 JEOL ESR spectrometer JES-RE2X



ภาพประกอบ 18 ส่วนให้สนามแม่เหล็กภายนอกของ JEOL ESR Spectrometer



ภาพประกอบ 19 ส่วนแสดงสัญญาณของ JEOL ESR Spectrometer

บทที่ 4
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

4.1.1 ภาพถ่ายหอยแครงและหอยลายด้วยกล้องดิจิตอล

หอยแครง และหอยลาย ที่พบในน่านน้ำไทย เปลือกหอยมีขนาด 1.5-2.0 นิ้ว มักอาศัยอยู่บริเวณหาดโคลนละเอียดตามชายฝั่งน้ำตื้น ๆ



ภาพประกอบ 20 หอยแครง

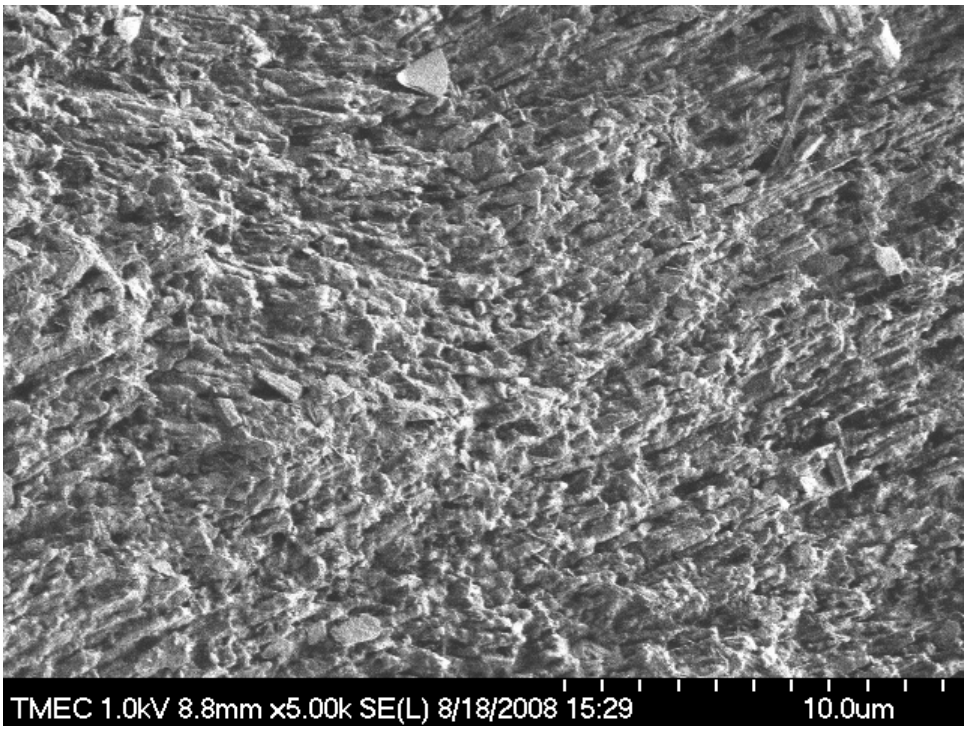


ภาพประกอบ 21 หอยลาย

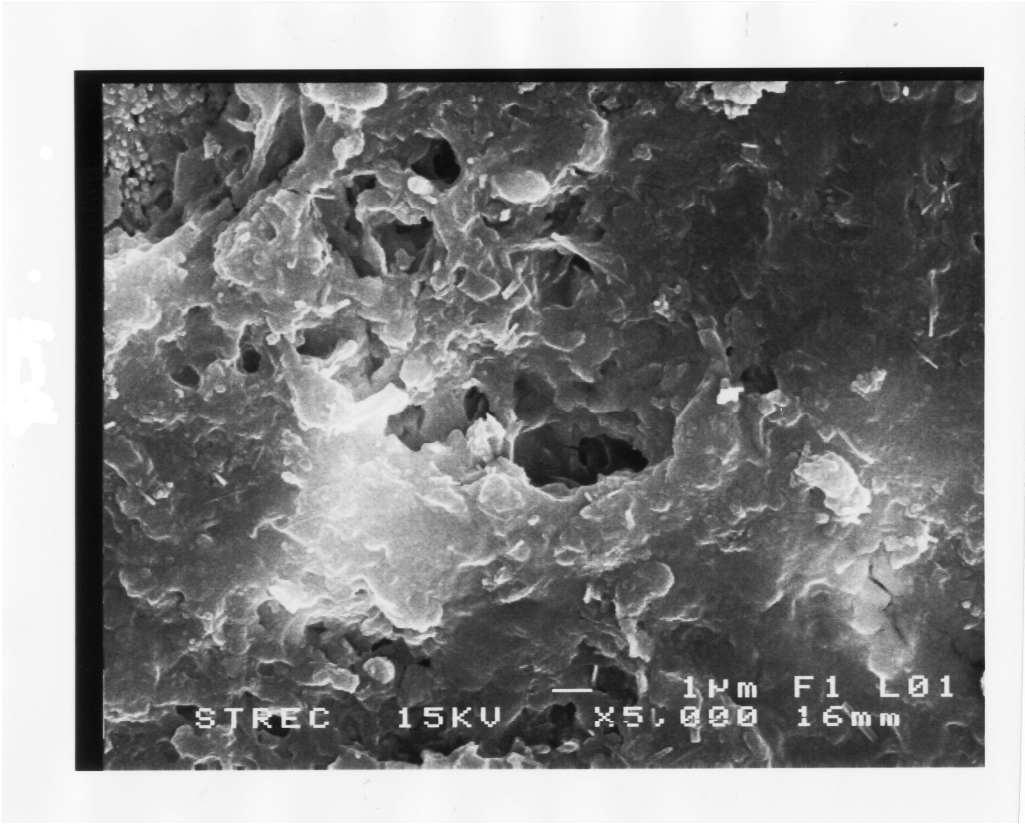
ภาพประกอบ 20 และ 21 เป็นการถ่ายภาพด้วยกล้องดิจิตอลเพื่อดูลักษณะภายนอกของเปลือกหอยแครงและหอยลาย ก่อนที่จะนำชิ้นงานไปส่องดูด้วยกล้อง Scanning Electron Microscopy (SEM)

4.1.2 ภาพถ่ายหอยแครงและหอยลายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

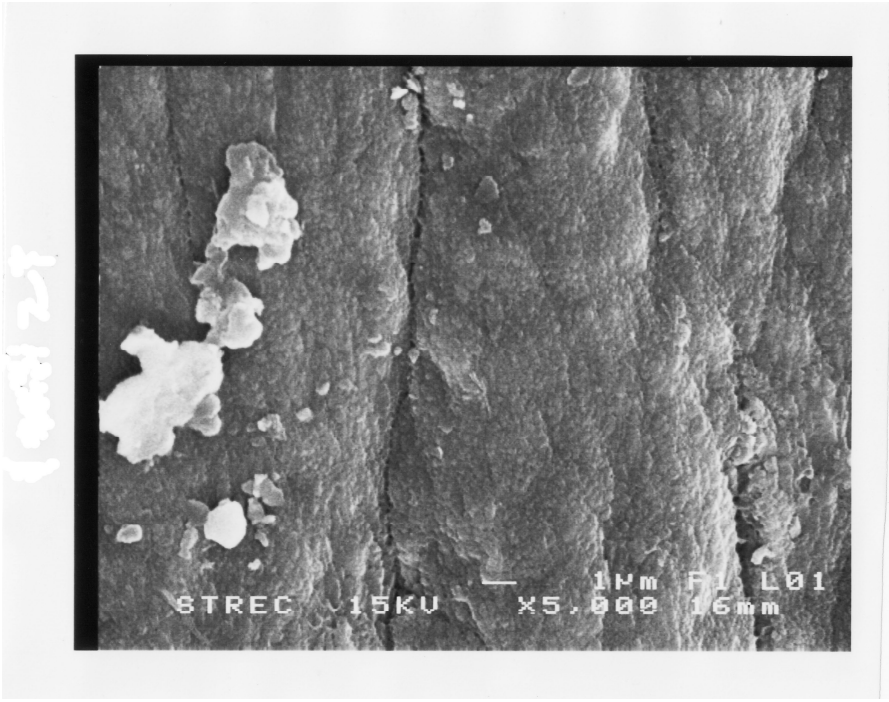
ในขั้นแรกต้องนำชิ้นงานไปเคลือบทองที่ผิวหน้าของชิ้นงานก่อนเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า ชิ้นงานจะติดลงบนสตับ (Stub) ซึ่งเป็นที่จับยึดชิ้นงานให้อยู่กับแท่นวางชิ้นงาน จากนั้นจึงนำไปส่องดูด้วยกล้อง SEM ต่อไป จากการส่องดูจะพบว่าพื้นผิวด้านนอกของเปลือกหอยแครงและหอยลาย จะมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ แสดงดังภาพประกอบ 22 และ 23 ตามลำดับ และขณะเดียวกัน ภาพประกอบ 24 เป็นการถ่ายภาพตัดขวางของหอยลาย แสดงให้เห็นว่ามีลักษณะเป็นชั้นๆเหมือนกัน ส่วนผิวด้านในจะค่อนข้างเรียบและแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ที่เห็นในภาพเป็นสีขาวกระจายตัวอยู่โดยทั่วไปแสดงดังภาพประกอบ 25



ภาพประกอบ 22 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านนอกของเปลือกหอยแครง



ภาพประกอบ 23 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านนอกของเปลือกหอยลาย



ภาพประกอบ 24 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านcross section ของเปลือกหอยลาย



ภาพประกอบ 25 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านในของเปลือกหอยลาย

4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอ็กซ์ (EDXRF)

4.2.1 เปลือกหอยแครงตัวอย่าง

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDXRF (20kV,K_α,Ag) ของผงเปลือกหอยแครงตัวอย่าง 8 ตัวอย่าง นำมาบดแล้วเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 0 - 900 องศาเซลเซียส จากนั้นอัดเป็นเม็ดและนำไปวิเคราะห์ พบว่าในเปลือกของหอยแครง นั้นมีองค์ประกอบทางเคมีดังตาราง 3 โดยพอสรุปได้ดังนี้ มีแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ประมาณ 99%โดยน้ำหนักซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักและมีองค์ประกอบอื่นเป็น Na_2O, MgO, SO_3, SiO_2 และอื่นๆ อีกเพียงเล็กน้อย และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียสจะไม่พบแคลเซียมคาร์บอเนตเนื่องจากโครงสร้างที่เปลี่ยนไปแต่พบว่ามีแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ในปริมาณ 37% และ 99% โดยน้ำหนักเป็นองค์ประกอบหลัก ตามลำดับ

ตาราง 3 แสดงถึงผลของการวิเคราะห์ EDXRF ของเปลือกหอยแครงโดยน้ำหนักเฉลี่ยบริเวณชายฝั่งอ่าวไทย

ตัวอย่าง	$CaCO_3$	Na_2O	MgO	SO_3	SiO_2	อื่น ๆ
Cal_c	99.63(2)	0.05(9)	0.09(5)	0.08(6)	0.03(4)	0.09(4)
Cal_300	99.49(5)	0.13(4)	0.12(7)	0.10(3)	0.09(2)	0.04(9)
Cal_400	99.39(8)	0.16(8)	0.15(2)	0.12(8)	0.07(6)	0.07(8)
Cal_500	99.27(6)	0.18(3)	0.12(2)	0.14(5)	0.10(6)	0.16(8)
Cal_600	99.14(7)	0.21(2)	0.11(7)	0.16(2)	0.08(3)	0.27(9)
Cal_700	98.71(8)	0.56(3)	0.18(1)	0.21(8)	0.16(7)	0.15(3)
ค่าเฉลี่ย	99.27(8)	0.22(0)	0.13(2)	0.14(0)	0.09(3)	0.13(7)

4.2.2 เปลือกหอยลายตัวอย่าง

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDXRF (20kV,K_{α},Ag) ของผงเปลือกหอยลายตัวอย่าง 8 ตัวอย่าง นำมาบดแล้วเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 0 - 900 องศาเซลเซียส จากนั้นอัดเป็นเม็ดและนำไปวิเคราะห์ พบว่าในเปลือกของหอยลายก่อนเผาจนถึงเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นั้นมีองค์ประกอบทางเคมีดังตาราง 4 โดยพอสรุปได้ดังนี้ มีแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ประมาณ 99% โดยน้ำหนักซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักและมีองค์ประกอบอื่นเป็น Na_2O, P_2O_5, SO_3 , SrO และอื่นๆ อีกเพียงเล็กน้อย และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียสจะไม่พบแคลเซียมคาร์บอเนต เนื่องจากโครงสร้างที่เปลี่ยนไปแต่พบว่ามีแคลเซียมออกไซด์ในปริมาณ 32% และ 99% โดยน้ำหนักเป็นองค์ประกอบหลัก ตามลำดับ

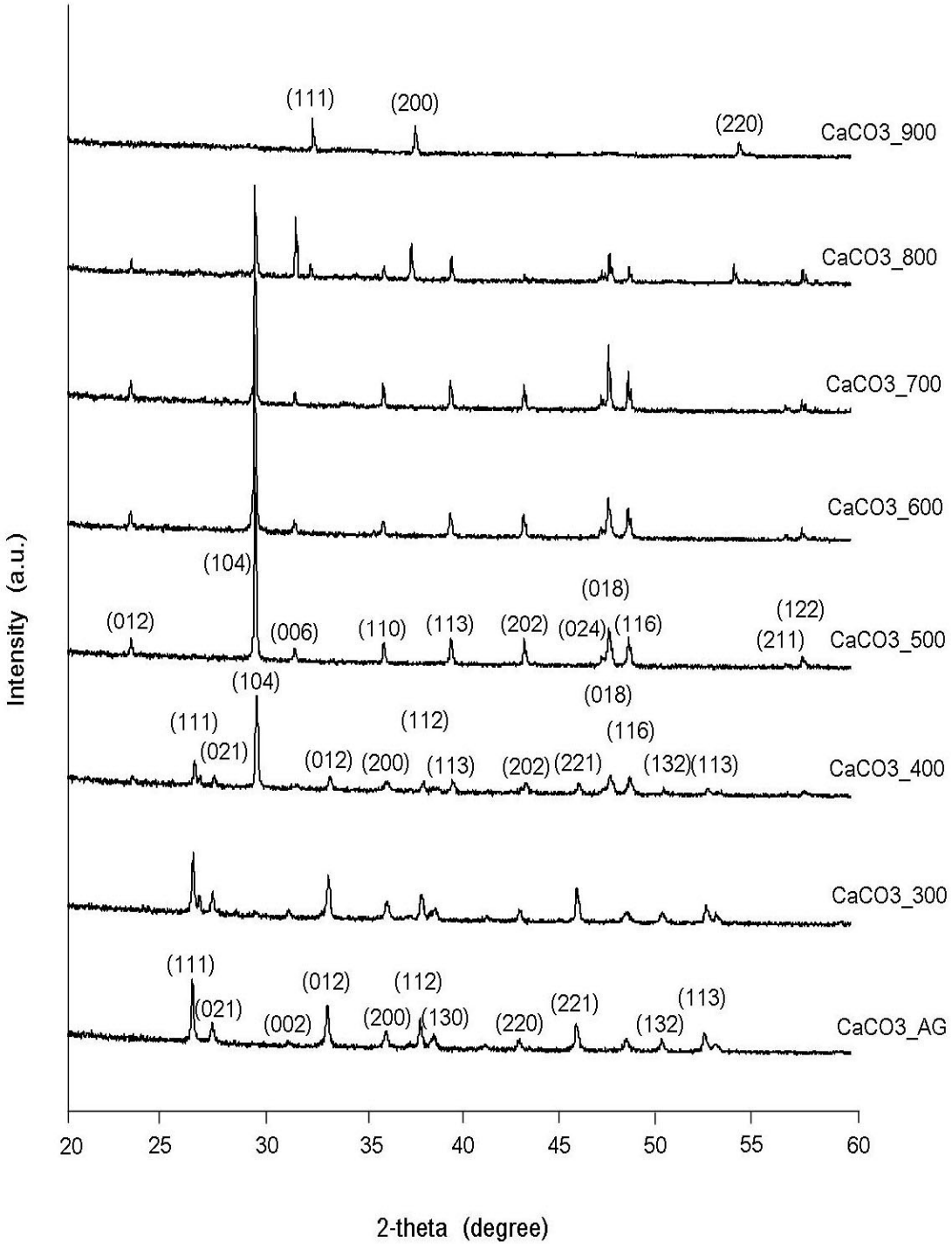
ตาราง 4 แสดงถึงผลของการวิเคราะห์ EDXRF ของเปลือกหอยลายโดยน้ำหนักเฉลี่ยบริเวณชายฝั่งอ่าวไทย

ตัวอย่าง	$CaCO_3$	Na_2O	P_2O_5	SO_3	SrO	อื่น ๆ
Cal_c	99.55(9)	0.07(1)	0.02(0)	0.10(0)	0.03(4)	0.21(6)
Cal_300	99.43(2)	0.15(0)	0.02(5)	0.13(2)	0.04(5)	0.21(6)
Cal_400	99.31(0)	0.18(2)	0.02(1)	0.12(2)	0.04(6)	0.31(9)
Cal_500	99.27(3)	0.20(1)	0.02(9)	0.12(0)	0.03(5)	0.34(2)
Cal_600	99.22(5)	0.23(5)	0.02(1)	0.14(5)	0.03(8)	0.33(6)
Cal_700	98.67(2)	0.61(3)	0.07(6)	0.23(3)	0.06(5)	0.41(7)
ค่าเฉลี่ย	99.24(3)	0.24(2)	0.03(2)	0.14(2)	0.04(4)	0.29(7)

4.3 การวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

4.3.1 ผงตัวอย่างเปลือกหอยแครง

จากภาพประกอบ 26 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงตัวอย่างเปลือกหอยแครง บอกถึงลักษณะโครงสร้างผลึกผงตัวอย่างเปลือกหอยแครง โดยผงตัวอย่างเปลือกหอยแครงก่อนเผาแสดงลักษณะการเลี้ยวเบนดังภาพประกอบ 26 ด้านล่าง (CaCO3_AG) เมื่อเทียบกับข้อมูลมูลฐานของ JCPDS ลำดับที่ 41-1475 จะพบว่ามีความสอดคล้องกันและลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้แสดงโครงสร้างผลึกในเฟสอราโกไนท์ (Aragonite) 100% โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นเมื่อให้อุณหภูมิที่ 300 และ 400 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ JCPDS ลำดับที่ 72-1652 ด้วย จะพบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ (Calcite) บ้างเล็กน้อย เมื่อทำการเผาตั้งแต่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไปมีการเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์อย่างสมบูรณ์ เมื่อคำนวณพื้นที่ใต้พีคซึ่งแสดงในเฟสทั้งสองที่วัดได้จากการทดลองนำมาเทียบสัดส่วนกันจะสามารถบอกถึงปริมาณการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ได้ โดยเมื่อให้อุณหภูมิที่ 300 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้แสดงในเฟสอราโกไนท์ 65% และแคลไซท์ 35% โดยน้ำหนัก และเมื่อให้อุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้แสดงในเฟสอราโกไนท์ 25% และแคลไซท์ 75% โดยน้ำหนัก และที่อุณหภูมิ 500 องศา-เซลเซียสขึ้นไปลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้จะไม่พบเฟสอราโกไนท์ โดยเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์โดยสมบูรณ์ 100% โดยน้ำหนัก เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างหอยแครงเปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก ผลที่ได้แสดงในตาราง 5 นำข้อมูลที่วัดได้ไปคำนวณหาค่า a, b และ c ซึ่งเป็นค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในหน่วยเซลล์ที่แสดงถึงระยะระหว่างอะตอมในโครงสร้างที่แสดงลักษณะของเฟสทั้งสอง



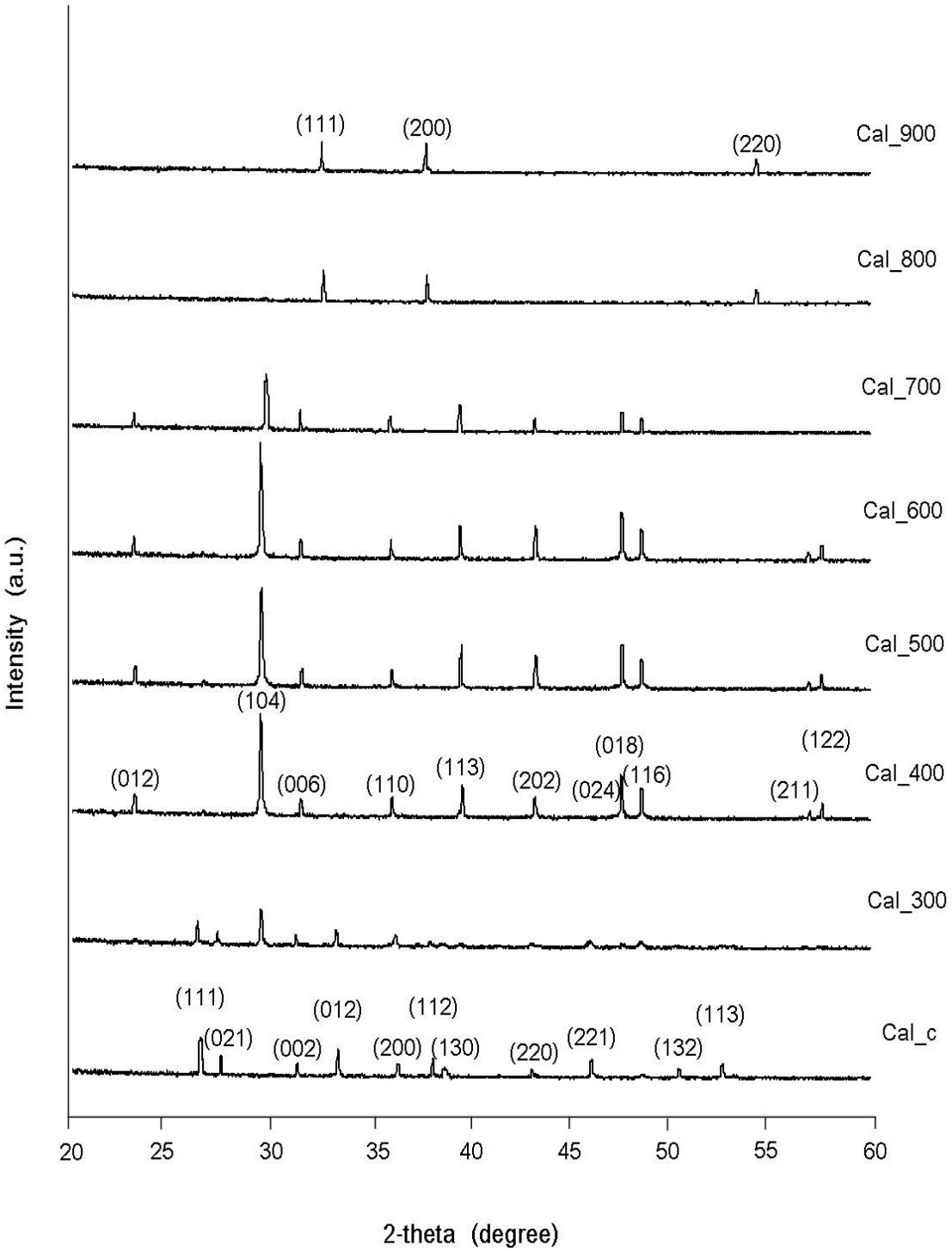
ภาพประกอบ 26 แสดงผลของสเปกตรัมของ XRD ของหอยแครงที่เผาตั้งแต่อุณหภูมิ 0-900 °C ในบรรยากาศ: ก่อนเผา (CaCO3_AG), เผาที่อุณหภูมิ: 300°C (CaCO3_300), 400°C (CaCO3_400), 500°C (CaCO3_500), 600°C (CaCO3_600), 700°C (CaCO3_700), 800°C (CaCO3_800) และ 900°C (CaCO3_900) ตามลำดับ [JCPDS : 41-1475 (อราโก-ไนท์), 72-1651 (แคลไซท์) และ 48-1467 (แคลเซียมออกไซด์)]

ตาราง 5 แสดงผลของ เฟส หน่วยเซลล์ (lattice parameter) ของเปลือกหอยแครงก่อนและหลังเผา (คำนวณโดยใช้ Rietveld refinement)

ตัวอย่าง (Sample)	เฟส (Phase)	ปริมาณเฟส (Phase Fraction)	หน่วยเซลล์พารามิเตอร์ (Cell parameters (Å))		
			a (Å)	b (Å)	c (Å)
CaCO3_AG	อราโกไนท์	1.00	4.937(5)	7.924(0)	5.722(0)
CaCO3_300	อราโกไนท์	0.65	4.951(9)	7.931(5)	5.727(1)
	แคลไซท์	0.35	4.960(8)	4.967(8)	17.200(0)
CaCO3_400	อราโกไนท์	0.25	4.892(1)	7.881(7)	5.672(2)
	แคลไซท์	0.75	4.979(6)	4.785(5)	17.058(1)
CaCO3_500	แคลไซท์	1.00	4.991(0)	4.899(1)	17.067(1)
CaCO3_600	แคลไซท์	1.00	4.938(1)	4.937(2)	17.102(1)
CaCO3_700	แคลไซท์	1.00	4.993(1)	4.993(2)	17.104(1)
CaCO3_800	แคลไซท์	0.75	4.963(5)	4.963(6)	16.997(3)
	คิวบิก	0.25	4.758(5)	4.758(1)	4.759(4)
CaCO3_900	คิวบิก	1.00	4.768(5)	4.768(4)	4.768(6)

4.3.2 ผงตัวอย่างเปลือกหอยลาย

จากภาพประกอบ 27 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงตัวอย่างเปลือกหอยลาย บอกถึงลักษณะโครงสร้างผลึกผงตัวอย่างเปลือกหอยลาย โดยผงตัวอย่างเปลือกหอยลายก่อนเผาแสดงลักษณะการเลี้ยวเบนดังภาพประกอบ 27 ด้านล่าง (Cal_c) เมื่อเทียบกับข้อมูลมูลฐานของ JCPDS ลำดับที่ 41-1475 จะพบว่ามีความสอดคล้องกันและลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้แสดงโครงสร้างผลึกในเฟสอราโกไนท์ (Aragonite) 100% โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นเมื่อให้อุณหภูมิที่ 300 จนถึง 400 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ JCPDS ลำดับที่ 72-1652 ด้วย จะพบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ (Calcite) บ้างเล็กน้อย เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไปมีการเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์อย่างสมบูรณ์ เมื่อคำนวณพื้นที่ใต้พีคซึ่งแสดงในเฟสทั้งสองที่วัดได้จากการทดลองนำมาเทียบสัดส่วนกันจะสามารถบอกถึงปริมาณการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ได้ โดยเมื่อให้อุณหภูมิที่ 300 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้แสดงในเฟสอราโกไนท์ 40% และแคลไซท์ 60% โดยน้ำหนัก และเมื่อให้อุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียส พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้แสดงในเฟสอราโกไนท์ 10% และแคลไซท์ 90% โดยน้ำหนัก และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไปลักษณะการเลี้ยวเบนที่วัดได้จะไม่พบเฟสอราโกไนท์ โดยเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์โดยสมบูรณ์ 100% โดยน้ำหนัก เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างหอยแครงเปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก ดังตาราง 6 นำข้อมูลที่วัดได้ไปคำนวณหาค่า a, b และ c ซึ่งเป็นค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในหน่วยเซลล์ที่แสดงถึงระยะระหว่างอะตอมในโครงสร้างที่แสดงลักษณะของเฟสทั้งสอง



ภาพประกอบ 27 แสดงผลของเปลือกหอยลายที่วิเคราะห์ด้วย XRD ที่ก่อนเผา (Cal_c), เผาที่อุณหภูมิ: 300°C (Cal_300), 400°C (Cal_400), 500°C (Cal_500), 600°C (Cal_600), 700°C (Cal_700), 800°C (CaCO3_800) และ 900°C (CaCO3_900) ตามลำดับ [JCPDS : 41-1475 (อราโกไนท์), 72-1651 (แคลไซท์) และ 48-1467 (แคลเซียมออกไซด์)]

ตาราง 6 แสดงผลของ เฟส หน่วยเซลล์ (lattice parameter) ของเปลือกหอยลายก่อนและหลังเผา (คำนวณโดยใช้ Rietveld refinement)

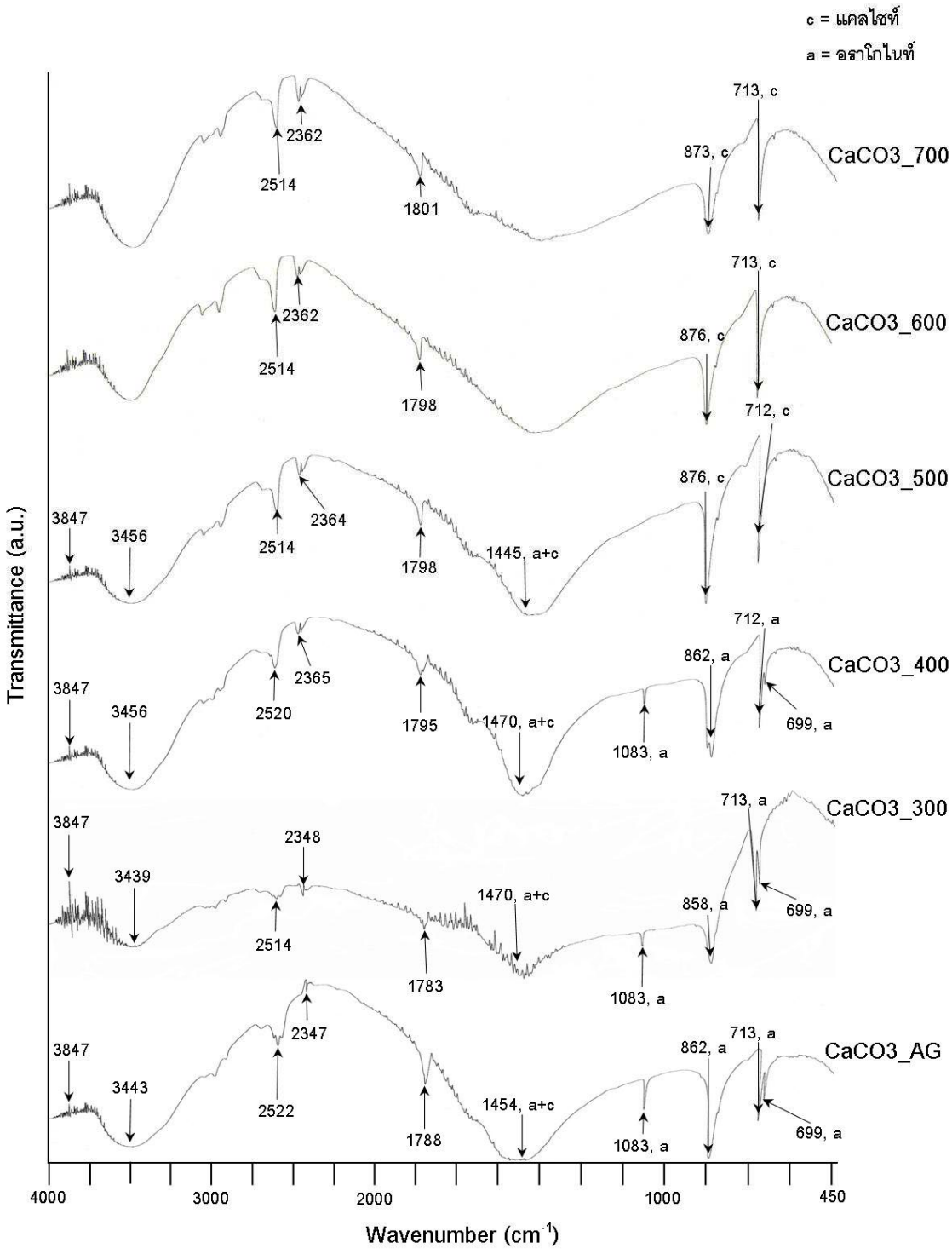
ตัวอย่าง (Sample)	เฟส (Phase)	ปริมาณเฟส (Phase Fraction)	หน่วยเซลล์พารามิเตอร์ (Cell parameters (Å))		
			a (Å)	b (Å)	c (Å)
Cal_c	อราโกไนท์	1.00	4.937(5)	7.924(9)	5.722(3)
Cal_300	อราโกไนท์	0.40	4.977(4)	7.931(5)	5.727(2)
	แคลไซท์	0.60	4.951(3)	4.960(8)	17.200(4)
Cal_400	อราโกไนท์	0.10	4.937(2)	7.881(8)	5.720(1)
	แคลไซท์	0.90	4.979(6)	4.976(0)	17.058(7)
Cal_500	แคลไซท์	1.00	4.992(1)	4.992(0)	17.102(1)
Cal_600	แคลไซท์	1.00	4.978(5)	4.978(4)	17.061(0)
Cal_700	แคลไซท์	1.00	4.938(8)	4.937(8)	16.909(3)
Cal_800	คิวบิก	1.00	4.759(7)	4.759(5)	4.759(8)
Cal_900	คิวบิก	1.00	4.799(3)	4.799(1)	4.799(2)

4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

เปลือกหอยตัวอย่างทั้งสองชนิดนั้นมีองค์ประกอบหลักเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) และรูปแบบการจัดเรียงตัวของเปลือกหอยทั้งสองชนิดก่อนเผาจะเป็นโครงสร้างแบบอราโกไนท์ (Aragonite) โดยจะแสดงการดูดกลืนในช่วง 400-4000 cm^{-1} ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic compound) ดังภาพประกอบ 27-28 จากรูปพบว่าก่อนให้ความร้อนมีลักษณะทางโครงสร้างแบบอราโกไนท์ และเมื่อทำการเผาที่ 300-400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นั้นพบว่าลักษณะทางโครงสร้างของเปลือกหอยทั้งสองชนิดนั้นมีการเปลี่ยนแปลงจากเฟสอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ และภายหลังการเผาเปลือกหอยทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ขึ้นไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ลักษณะทางโครงสร้างของเปลือกหอยได้เปลี่ยนไปเป็นแคลไซท์อย่างสมบูรณ์ดังปรากฏดังภาพประกอบ 27-28 เป็นผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกทะเลชนิดหอยแครงและหอยลาย

4.4.1 ผงเปลือกหอยแครงตัวอย่าง

จากภาพประกอบ 28 แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกหอยแครงตัวอย่าง พบแถบการดูดกลืนของพันธะระหว่างคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) กับแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ที่เลขคลื่น 1801, 1798, 1795, 1788, 1783, 1470, 1454, 1445, 1083, 876, 873, 862, 858, 713, 712 และ 699 cm^{-1} ซึ่งเป็นส่วนประกอบสามัญของคาร์บอเนตไอออนในแคลเซียมคาร์บอเนต และพบแถบการดูดกลืนที่เกิดจากความชื้นในช่วง 3439-3847 cm^{-1} เนื่องจากการสั่นแบบยืดของโครงสร้างโมเลกุลของน้ำ โดยแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1083, 862, 858, 713, 712 และ 699 cm^{-1} ในช่วงอุณหภูมิ 0-300 องศาเซลเซียส แถบการดูดกลืนทั้งกลุ่มนี้แสดงถึงคาร์บอเนตไอออนในเฟสอราโกไนท์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 862 cm^{-1} เริ่มพบแถบการดูดกลืนข้างเคียงเลื่อนไปทางด้านซ้ายเล็กน้อยเนื่องจากการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคล-ไซท์ เมื่อให้อุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป พบว่าแถบการดูดกลืนดังกล่าวเลื่อนไปอยู่ที่เลขคลื่น 876 cm^{-1} และแถบการดูดกลืนตรงตำแหน่งเลขคลื่น 1083 และ 699 cm^{-1} หายไป แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์โดยสมบูรณ์ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ผลที่ได้จากเครื่อง XRD

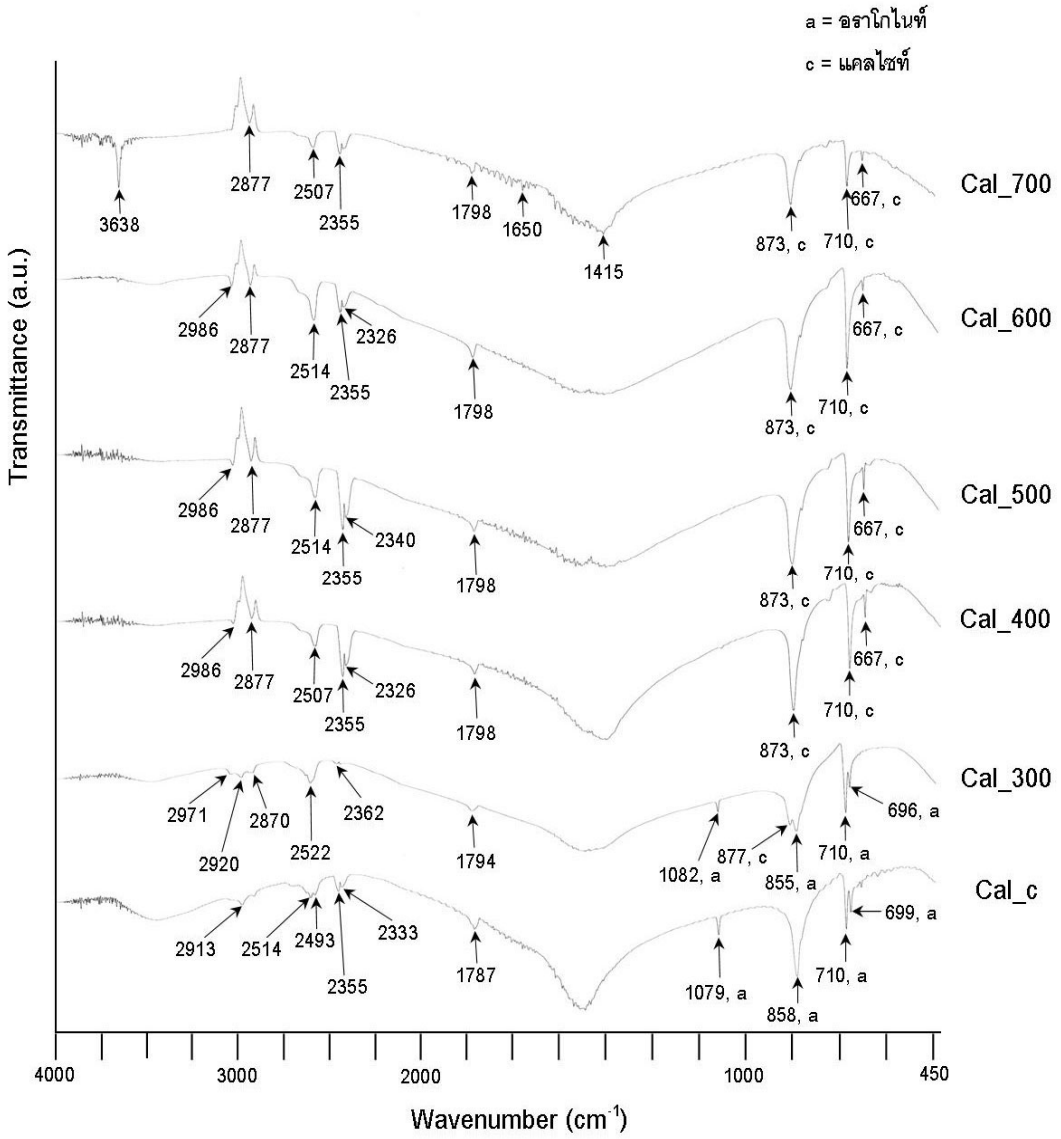


ภาพประกอบ 28 แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกหอยแครงตัวอย่างก่อนเผา ถึง 700 องศาเซลเซียส: ก่อนเผา (CaCO3_AG), 300°C (CaCO3_300), 400°C (CaCO3_400), 500 °C (CaCO3_500), 600°C (CaCO3_600) และ 700°C (CaCO3_700) ตามลำดับ

4.4.2 ผงเปลือกหอยลายตัวอย่าง

จากภาพประกอบ 29 แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกหอยลายตัวอย่างพบแถบการดูดกลืนของพันธะระหว่างคาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) กับแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ที่เลขคลื่น 1798, 1794, 1418, 1415, 1082, 1079, 873, 858, 855, 710 และ 667 cm^{-1} ซึ่งเป็นส่วนประกอบสามัญของคาร์บอเนตไอออนในแคลเซียมคาร์บอเนต และพบแถบการดูดกลืนที่เกิดจากความชื้นในช่วง 3638-3645 cm^{-1} เนื่องจากการสั่นแบบยืดของโครงสร้างโมเลกุลของน้ำ โดยแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1082, 1079, 858, 855, 710, 699 และ 696 cm^{-1} ในช่วงอุณหภูมิ 0-300 องศาเซลเซียส แถบการดูดกลืนทั้งกลุ่มนี้แสดงถึงคาร์บอเนตไอออนในเฟสอราโกไนท์ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 855 - 858 cm^{-1} เริ่มพบแถบการดูดกลืนข้างเคียงเลื่อนไปทางด้านซ้ายเล็กน้อยเนื่องจากการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ที่เลขคลื่น 877 cm^{-1} เมื่อให้อุณหภูมิที่ 400 องศาเซลเซียสขึ้นไป พบว่าแถบการดูดกลืนดังกล่าวเลื่อนไปอยู่ที่เลขคลื่น 873 cm^{-1} และแถบการดูดกลืนตรงตำแหน่งเลขคลื่นที่ 1079 - 1082 และที่ 696 - 699 cm^{-1} หายไป แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์โดยสมบูรณ์ ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง FTIR ของตัวอย่างหอยลายนี้แตกต่างจากผลการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD อยู่เล็กน้อย โดยผลจากเครื่อง FTIRชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างหอยลายถูกเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์สมบูรณ์ที่ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD ที่พบว่าเฟสของหอยลายที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสได้ถูกเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์ไปแล้ว 90 %

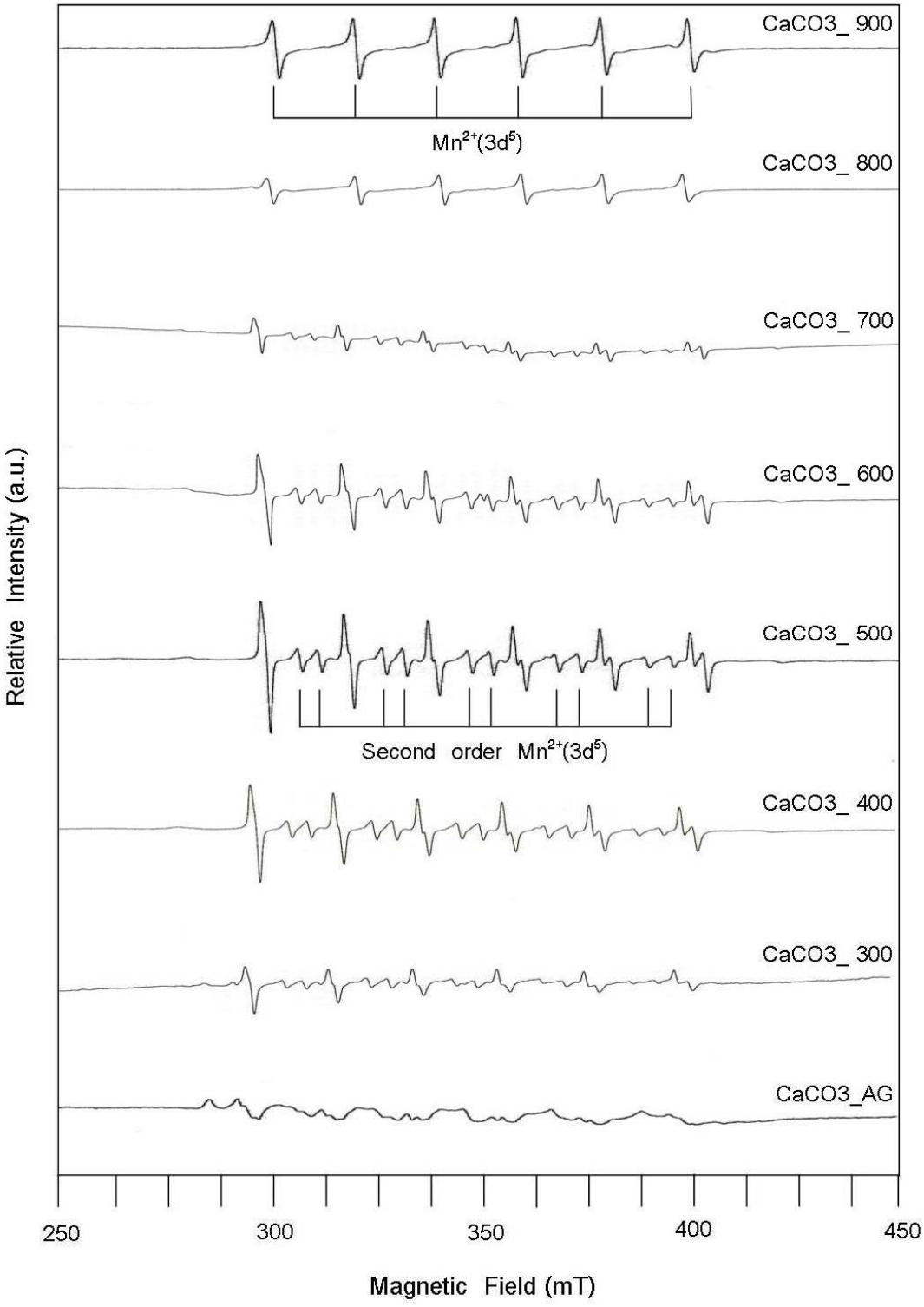
นอกจากนั้นยังพบแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 667 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ตั้งแต่เผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป ที่อาจเกิดขึ้นจากกระบวนการเผาให้ความร้อนแก่ผงตัวอย่าง



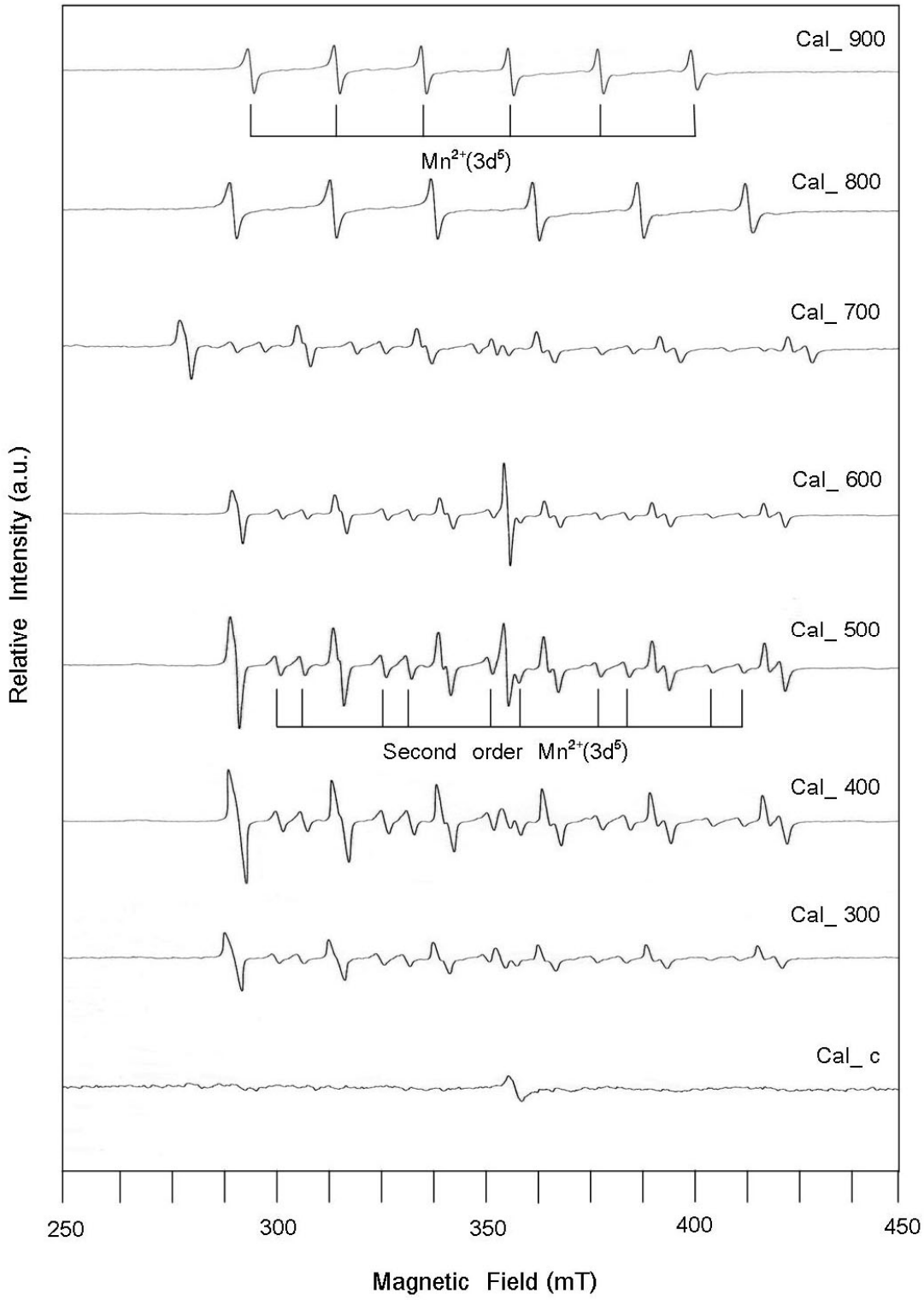
ภาพประกอบ 29 แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของเปลือกหอยลายตัวอย่างก่อนเผา ถึง 700 องศาเซลเซียส: ก่อนเผา (Cal_c), 300°C (Cal_300), 400°C (Cal_400), 500°C (Cal_500), 600°C (Cal_600) และ 700°C (Cal_700) ตามลำดับ

4.5 การวิเคราะห์ด้วยอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR)

นำผงเปลือกหอยลายและหอยแครงประมาณ 50 มิลลิกรัม บรรจุลงในหลอดซิลิกาที่ใช้บรรจุสารตัวอย่าง ความเข้มของสัญญาณที่ตรวจพบเป็นของแมงกานีสไอออนพบทั้งก่อนและหลังให้ความร้อน ดังภาพประกอบ 30-31 แสดงลักษณะของสเปกตรัมเป็น 6 พีคหลักของแมงกานีส(II)ไอออน (Mn^{2+}; $3d^5$) ซึ่งเกิดจากค่าอิเล็กตรอนสปินเป็น S = 5/2 และค่านิวเคลียร์สปินเป็น I = 5/2 ซึ่งเกิดอันตรกิริยาร่วมกัน (Interaction) โดยในระหว่าง 2 เส้นไฮเปอร์ไฟน์จะพบพีคในสถานะ doublet ที่เกิดจากส่วนของนิวเคลียร์ซ้อนทับกันกับสปินแล้วได้พีคดังกล่าวแต่ไม่ชัดเจนเนื่องจากลักษณะทางโครงสร้างของเปลือกหอยก่อนเผาให้ความร้อนนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่สมบูรณ์ (Asymmetric) เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสสเปกตรัมอีเอสอาร์ที่ได้คมชัดขึ้นเนื่องจากมีความสมบูรณ์ของผลึก พีคระหว่างเส้นไฮเปอร์ไฟน์จะลดรูปและซ้อนทับกันเห็นเป็นพีค 2 พีค ระหว่างพีคใหญ่ชัดเจนเนื่องจากลักษณะทางโครงสร้างของเปลือกหอยแครงภายหลังการให้ความร้อนแล้วมีการเปลี่ยนแปลงจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ ที่มีลักษณะทางโครงสร้างที่สมบูรณ์ขึ้น (Symmetric) มากขึ้นนั่นเอง ดังภาพที่ 30 (CaCO3_500) ซึ่งจากการศึกษาพบว่าแมงกานีส(II)ไอออน (Mn^{2+}) ที่พบเข้าไปแทนที่อยู่ในแคลเซียมคาร์บอเนตที่บางตำแหน่งของแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) เนื่องจาก Mn^{2+} และ Ca^{2+} มีขนาดไอออนใกล้เคียงกัน จากการศึกษาสเปกตรัมอีเอสอาร์ของเปลือกหอยทั้งสองชนิดนี้พบว่าก่อนเผาจะมีโลหะแมงกานีส(II)ไอออนผสมอยู่ในปริมาณที่น้อยมากในตำแหน่งของแคลเซียม(II)ไอออน อนึ่งตำแหน่งของไลหะไอออนแมงกานีสจะอยู่ในโครงสร้างแบบอราโกไนท์ และหลังจากเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเปลือกหอยทั้งสองชนิดยังพบแมงกานีส(II)ไอออนอยู่ที่ตำแหน่งเดิมแต่เปลี่ยนลักษณะทางโครงสร้างเป็นแบบแคลไซท์

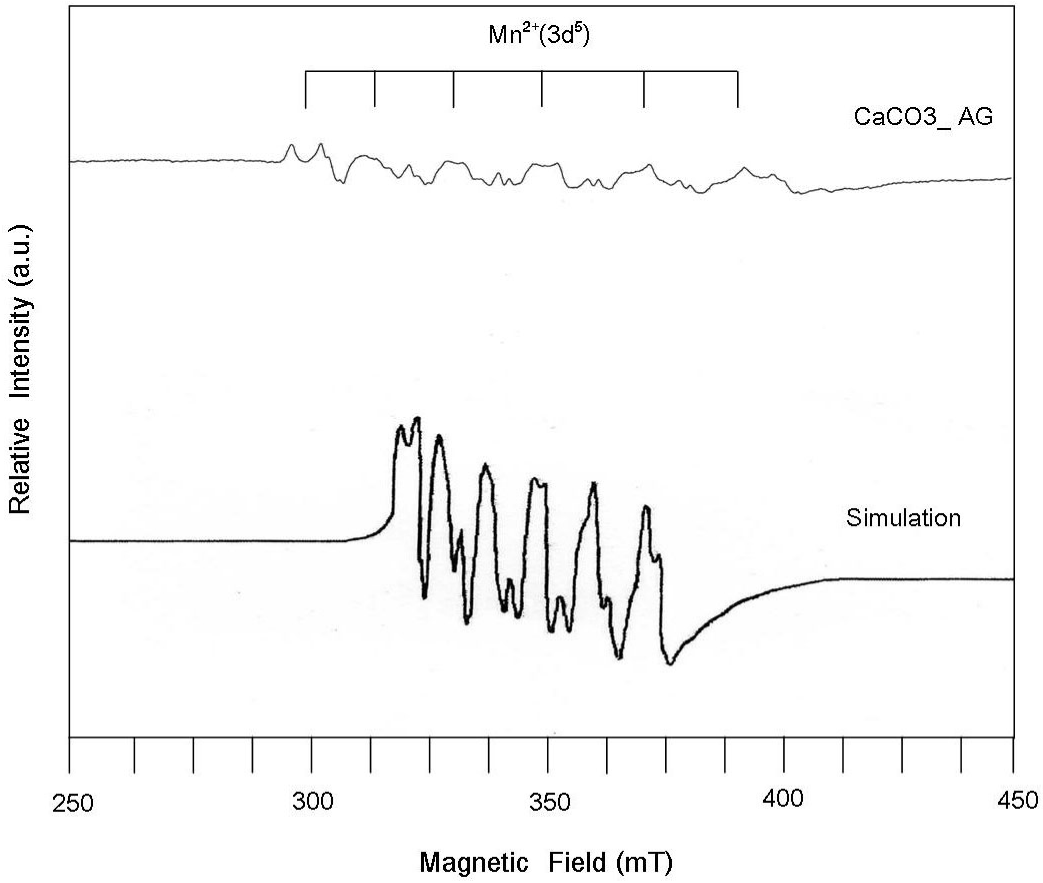


ภาพประกอบ 30 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงก่อนเผา (CaCO3_AG) และเผาที่ 300 (CaCO3_300), 400 (CaCO3_400), 500 (CaCO3_500), 600 (CaCO3_600), 700 (CaCO3_700), 800 (CaCO3_800) และ 900 (CaCO3_900) องศาเซลเซียส

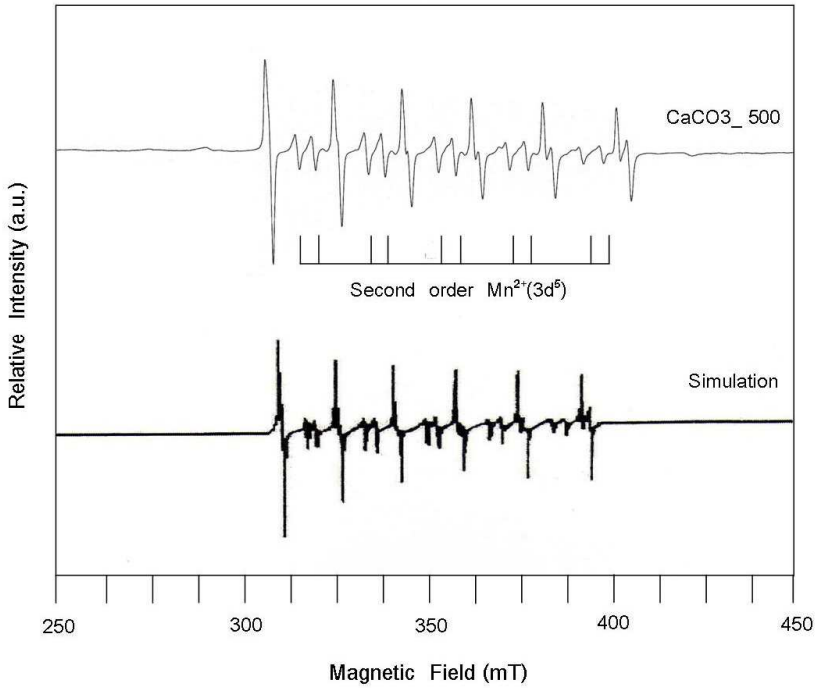


ภาพประกอบ 31 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยลายก่อนเผา (Cal_c) และเผาที่ 300 (Cal_300), 400 (Cal_400), 500 (Cal_500), 600 (Cal_600), 700 (Cal_700), 800 (Cal_800) และ 900 (Cal_900) องศาเซลเซียส

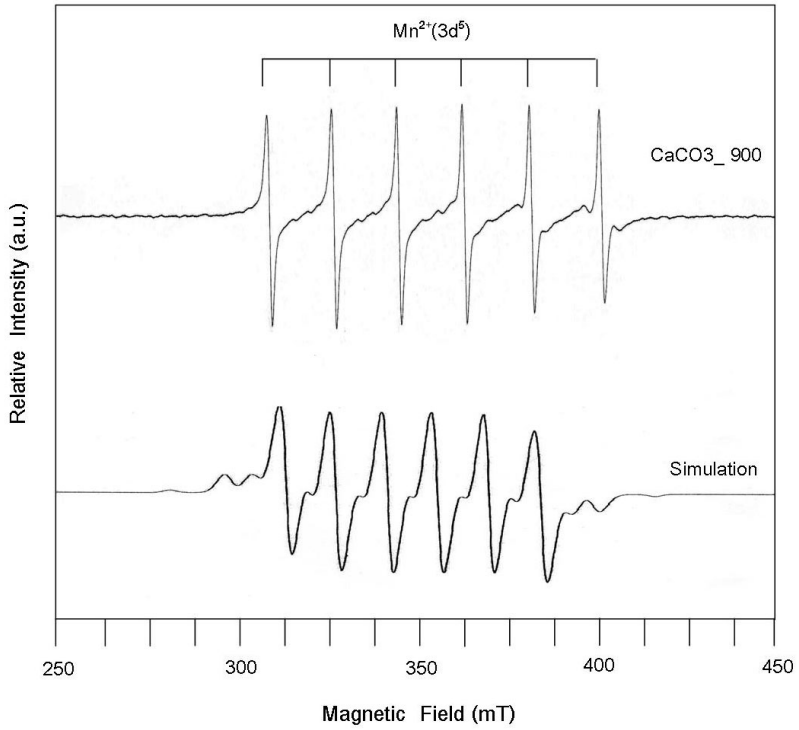
จากสมการแฮมิลโทเนียน (สมการ 4) สามารถคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้โดยอาศัยโปรแกรม WINEPR ซึ่งพบว่าสัญญาณที่พบในอีเอสอาร์สเปกตรัมนั้นเป็นของแมงกานีสไอออน ที่อยู่ในตำแหน่งของแคลเซียมไอออนบางตำแหน่งเท่านั้นที่อยู่ในแคลเซียมคาร์บอเนต โดยที่ค่าจีแฟกเตอร์ (g-factor) ค่าคงที่ของไฮเปอร์ไฟน์ (A) และค่าสนามผลึก (D) มีค่าเป็น $g_x = g_y = 2.078 \pm 0.001$ และ $g_z = 1.998 \pm 0.001$, $A_x = A_y = 87.50 \pm 1.00$ G และ $A_z = 89.00 \pm 1.00$ G และ D = 115.00 ± 1.00 G ตามลำดับ ดังตาราง 7



ภาพประกอบ 32 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงก่อนเผาเทียบกับsimulation



ภาพประกอบ 33 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงเผาที่ 500 องศาเซลเซียสเทียบกับ simulation



ภาพประกอบ 34 แสดง ESR สเปกตรัมของเปลือกหอยแครงเผาที่ 900 องศาเซลเซียสเทียบกับ simulation

ตาราง 7 ค่าพารามิเตอร์สปินแฮมิลโทเนียน g, A และ zero-field splitting (D,E) หลังให้ความร้อนแก่ผงตัวอย่างเปลือกหอยแครง

ตัวอย่าง (Samples)	ค่าจีแฟกเตอร์ (g-value)	A (เกาส์)	D (เกาส์)	E (เกาส์)
CaCO3_AG	g_{xx} = 2.019(1)	A_{xx} = 80.00	117.00	12.00
	g_{yy} = 2.010(1)	A_{yy} = 81.00		
	g_{zz} = 1.997(1)	A_{zz} = 84.50		
CaCO3_500	g_{xx} = 2.078(1)	A_{xx} = 87.50	115.00	45.00
	g_{yy} = 2.078(1)	A_{yy} = 87.50		
	g_{zz} = 1.998(1)	A_{zz} = 89.00		
CaCO3_900	g_{xx} = 2.078(1)	A_{xx} = 80.50	90.00	20.00
	g_{yy} = 2.078(1)	A_{yy} = 80.50		
	g_{zz} = 2.078(1)	A_{zz} = 80.50		

บทที่ 5
สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในการวิจัยนี้สรุปได้ว่า

5.1.1 เปลือกของหอยลายและหอยแครง ที่เผาตั้งแต่อุณหภูมิ 0 จนถึง 700 องศาเซลเซียส นั้นมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตมากถึง 99% โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถดูผลได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDXRF

5.1.2 เมื่อนำเปลือกหอยลายและหอยแครงที่ได้มาหลังทำความสะอาดแล้วไปถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ของเปลือกหอยทั้งสองชนิดนั้นมีการจัดเรียงตัวกันเป็นชั้นๆ

5.1.3 เปลือกหอยแครงตัวอย่าง ก่อนให้ความร้อนนั้นจะมีลักษณะทางโครงสร้างเป็นอราโกไนท์ (aragonite) มีการเรียงตัวเป็นชั้นๆ และหลังจากมีการให้ความร้อนนั้นจะพบว่ามีการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ (aragonite) ไปเป็นแคลไซท์ (calcite) จะเป็นแคลไซท์ที่สมบูรณ์เมื่อเผาตั้งแต่ 500°C เป็นต้นไป ซึ่งผลที่ได้จากเครื่อง FTIR สอดคล้องกันกับผลที่ได้จากเครื่อง XRD และจากผลของเครื่อง XRD พบว่าถ้าเผาจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ตัวอย่างหอยแครงจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก

สำหรับในกรณีของเปลือกหอยลายตัวอย่างนั้น ผลจากเครื่อง FTIR พบว่าลักษณะโครงสร้างเปลี่ยนจากเฟสอราโกไนท์เป็นแคลไซท์สมบูรณ์ที่ 400 องศาเซลเซียส แต่ผลจากเครื่อง XRD ชี้ว่าเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์สมบูรณ์ที่ 500 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD พบว่าเฟสของหอยลายที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสได้ถูกเปลี่ยนเป็นเฟสแคลไซท์ไปแล้วถึง 90 % และนอกจากนั้นยังพบว่าถ้าเผาจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ตัวอย่างหอยลายจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก

5.1.4 นำเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์มาวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะผลของอุณหภูมิต่อเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครง การให้ความร้อนกับผงแป้งตัวอย่างเปลือกหอยทะเลชนิดหอยลายและหอยแครงก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอราโกไนท์ไปเป็นแคลไซท์ในแลตทิซของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งพบได้จากผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างผลึกของเปลือกหอยแครงจะเปลี่ยนไปเป็นเฟสแคลไซท์ที่สมบูรณ์และไม่เกิดการกลับเฟสเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ขึ้นไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศ

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์นั้นพบว่าความเข้มของเส้นแมงกานีส (II)ไอออนจะเพิ่มขึ้นเมื่อให้ความร้อน และมีความสมมาตรขึ้น อาจจะกล่าวได้ว่าแมงกานีส (II) ไอออน (Mn^{2+}) เข้าไปแทนที่แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ในแคลเซียมคาร์บอเนตบางตำแหน่งเท่านั้นเอง และถ้าทำการเผาเปลือกหอยถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบว่าสเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง ESR จะลดรูปเห็นเพียง 6 พีคไฮเปอร์ไฟน์หลักที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของอิเล็กตรอนทำกับสนามแม่เหล็กภายนอกเนื่องจากความมีสมมาตรมากของโครงสร้างแบบคิวบิกของแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเปลือกหอยตัวอย่างทั้งสองชนิดเปลี่ยนโครงสร้างจากแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์โดยสมบูรณ์ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับเครื่อง XRD

5.2 อภิปรายผลการทดลอง

ในการวิจัยในครั้งนี้นั้นได้ทำการทดลองกับเปลือกหอยทะเลในชายฝั่งอ่าวไทย โดยวิเคราะห์ในส่วนของเปลือกหอยทะเลสองชนิดด้วยกันคือ หอยแครงและหอยลาย เนื่องจากหอยทะเลทั้งสองชนิดนี้เป็นหอยทะเลที่มีการจับมาบริโภคเป็นอาหารในส่วนของเนื้อ และเปลือกหอยทะเลทั้งสองนั้นถูกนำไปทิ้งกลายเป็นขยะทางสิ่งแวดล้อมไป

การวิเคราะห์เปลือกหอยทะเลทั้งสองชนิดนั้นได้นำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางโครงสร้างก่อนให้ความร้อนและหลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเกิดขึ้นและนำไปวิเคราะห์หาโลหะไอออนพบว่ามีแมงกานีสไอออนผสมอยู่ที่ตำแหน่งของแคลเซียมไอออนบางตำแหน่งเท่านั้น และถ้าทำการเผาไปถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบว่าลักษณะทางโครงสร้างของเปลือกหอยทะเลทั้งสองชนิดเป็นแคลเซียมออกไซด์แต่แมงกานีสไอออนยังคงปรากฏอยู่ที่ตำแหน่งของแคลเซียมไอออนอยู่

ในทางการแพทย์ได้มีการพัฒนาสารไฮดรอกซี่อะพาไทท์โดยทำการสกัดทางเคมีและมีการศึกษาและพัฒนาถึงการเตรียมสารดังกล่าวด้วยแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวัสดุธรรมชาติ ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยไม่ได้วิเคราะห์ในส่วนของเนื้อเยื่อของหอยทั้งสองชนิดนี้แต่อย่างใด เนื่องจากขาดเครื่องมือและประสบการณ์ในการทำวิจัยทางด้านสัตววิทยา นอกจากนั้นขณะทำการเผาเปลือกหอยตัวอย่างใช้เวลาในการเผาคงที่ ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเผา จึงไม่สามารถสรุปได้ว่าระยะเวลาในการเผาจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างหรือไม่อย่างไร ดังนั้นในอนาคตผู้วิจัยจะได้ทำการศึกษาและวิจัยต่อไป

5.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 ควรทำการวิจัยเพิ่มเติมในส่วนของเนื้อเยื่อของหอยทั้งสองชนิด ทั้งลักษณะทางโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี และอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส

5.3.2 ควรทำการวิจัยในลักษณะระยะเวลาในการเผาด้วยว่าสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างหรือไม่

บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

โชติ สุวัตถิ. (2509). *หอยเมืองไทย*. คณะประมง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์: กรุงเทพฯ: หน้า 52-53.

มาลา สุพงษ์พันธุ์ และจินตนา จินดาลิขิต. (2548). *การประมงหอยลายและการสำรวจหอยลายร่วมกับชาวประมง*. กลุ่มอำนวยการและประสานงานวิชาการ กรมประมง กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. กรุงเทพฯ: หน้า 9-11.

แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. (2534). *Principles and Techniques of Instrumental Analysis*. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ: หน้า 450.

สำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล. (2548). *หอยลายในประเทศไทย*. กลุ่มวิชาการ สำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล กรมประมง. หน้า 15. สืบค้นเมื่อ 8 กันยายน 2552, จาก http://indopac.tripod.com

สำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล. (2548). *หอยลายในประเทศไทย*. กลุ่มวิชาการ สำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล กรมประมง. หน้า 15. สืบค้นเมื่อ 19 มีนาคม 2552, จาก http://www.jaxshells.org/803uu.htm

สำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล. (2548). *หอยลายในประเทศไทย*. กลุ่มวิชาการ สำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล กรมประมง. หน้า 15. สืบค้นเมื่อ 8 กันยายน 2552, จาก http://www.lucianogiombini.it

ห้องสมุดวิทยาศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์. (2551). *คิงส์ดอมอะนิมาเลีย ไฟลัมมอลลัสกา*. กลุ่มวิชาการสำนักวิจัยและพัฒนาประมงทะเล กรมประมง. สืบค้นเมื่อ 8 กันยายน 2552, จาก http://www.thaigoodview.com/library/contest2551/science04/119/kingdon_animalia/images/mollusca%20(11).jpg

Alger RS. (1968). *Electron Paramagnetic Resonance*. John Wiley. New York: p. 28-36.

Barabas M. (1992). "The Nature of the Paramagnetic Centers at g = 2.0057 and g = 2.0031 in Marine Carbonates". *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part D: Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 20: p. 453-464.

Blanchard LK, et. al. (1976). "Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of a Seashell. *Mytilus Edulis*". *The Journal of Physical Chemistry*. 80: p. 1362-1365.

Engin B, et. al. (2006). "Temperature Effects on Egg Shells Investigated by XRD, IR and ESR Techniques". *Radiation Physics and Chemistry*. 75: p. 268-277.

Ikeya M, et. al. (1993). *New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific Publishing. Singapore: p. 24-191.

Kiyak N. (1990). "Electron Spin Resonance and Thermo-Luminescence Detection of Irradiated Eggs". *Turkey Journal of Nuclear Science*. 17: p. 83-90.

Köseoglu R; & Köksal F. (2003). "Detection of free Radicals in γ-Irradiated Seasnail Hard Tissues by Electron Paramagnetic Resonance". *Applied Radiation and Isotopes*. 59: p. 73-77.

Lakshmi Prasuna CP, et. al. (2004). "The Microstructures of Biomineralized Surfaces: A Spectroscopic Study on the Exoskeletons on of Freshwater (Apple) Snail, *Pila Globosa*". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 60: p. 2305-2314.

Lowenstam HA; & Weiner S. (1989). *"On Biomineralization"*. Oxford University Press. New York: p. 235.

Martin LF; & John WM. (1983). "The Interaction of Manganese (II) with The Surface of Calcite in Dilute Solutions and Seawater". *Marine Chemistry*. 12: p. 241-254.

McMurray CH; et. al. (1996). *"Detection Methods for Irradiated Foods-Current Status"*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK: p. 3-12.

Michette AG; & Buckley CJ. (1993). *X-Ray Science and Technology*. p. 58.

Novabizz. (2009). *แผนที่ท่องเที่ยวจังหวัดสมุทรสาคร*. สืบค้นเมื่อ 14 ตุลาคม 2552, จาก http://www.novabizz.com/Map/img/map-51-samutsakhon.gif.

Udomkan N; & Limsuwan P. (2008). "Aragonite to Calcite Transformation Study by XRD and ESR Studies of Mn^{2+} in Freshwater Snail Shells: *P.canaliculata Lamarck* ". *Materials Science and Engineering*. 28: 316-319.

Raju CL; & et. al. (2002). "Electron Paramagnetic Resonance, Optic and Infrared Spectral Studies on the Marine Mussel *Arca Burnesi* Shells". *Journal of Molecular Structure*. 608: p. 201-211.

Schlotz R; & Uhlig S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*. Bruker Analytical X-Ray Systems. Karlsruhe: p. 24-32.

Skinner AF. (1989). "ESR Spectrum of γ-Irradiated Aragonite Molluse". *Application Radiation and Isotopes*. 40: p. 1081-1085.

Sullasi HS; et. al. (2004). "Irradiation for Dating Brazilian Fish Fossil by Thermoluminesence and EPR Technique". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 213: p. 756-760.

White LK; et. al. (1977). "Solvent-Induced Polarization Phenomena in the Excited State of Composite Systems with Identical Halves1 Effects of solvent medium on the fluorescence spectra of 1,2 Dianthrylethanes". *The Journal of Physical Chemistry*. 81: p. 420-425.

Wildeman TR. (1970). "The distribution of Mn^{2+} in Some Carbonates by Electron Paramagnetic Resonance". *Chemical of Geology*. 5: p. 167-177.

Woolfson MM. (1970). *An Introduction to X-ray Crystallography*. Cambridge University Press. London: p. 67-89.

Zhen WC. (1997). "Investigation of the Local Compressibilities for Mn^{2+} Ion-Doped Calcite Crystal from Its Pressure and Stress Dependence of EPR Spectrum". *Physica B*. 240: p. 211-215.

ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล	นายสัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ
วันเดือนปีเกิด	27 พฤศจิกายน พ.ศ. 2524
สถานที่เกิด	จังหวัดกรุงเทพมหานคร
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	200/151 หมู่ 1 ม.อยู่เจริญ 2 ซ.โรงเรียนเปรมประชา ถ.วิภาวดี-รังสิต ต.หลักหก อ.เมือง จ.ปทุมธานี 12000

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2542	มัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนหอวัง จังหวัดกรุงเทพมหานคร
พ.ศ. 2546	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ (วท.บ.ฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
พ.ศ. 2553	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ (วท.ม.ฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ผลงาน

นำเสนอภาคโปสเตอร์ในหัวข้อเรื่อง “Temperature effects on A.granulose as investigates by XRD technique” ในการประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 34 (วทท. 34)

นำเสนอภาคบรรยายในหัวข้อเรื่อง “Temperature Effects on *A.Granulose* as Investigates by XRD and ESR Technique” ในการประชุมวิชาการมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 47

Kuruthomajaru S., Udomkan N., Kaewkhao J., Temperature effects on *P.Undulata* as investigates by XRD FTIR EDXRF and ESR technique. Proceeding of International Conference on Science, Technology and Innovation for Sustainable Well-Being (STISWB 2009); 2009. p. 961-964. (Oral Presentation)

สัมฤทธิ์ คุรุธรรมจารุ, นิตินัย อุดมกัน และจักรพงษ์ แก้วขาว. ผลของความร้อนต่อการเปลี่ยนเฟสของเปลือกหอยแครง (*A.granulose*) โดยใช้เทคนิค XRD และ ESR. เอกสารสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการม.อบ.วิจัย ครั้งที่ 3. 2552. หน้า 285-290. (ภาคบรรยาย)

นำเสนอภาคบรรยายในหัวข้อเรื่อง “การศึกษาโลหะไอออนในหอยทะเลชนิดหอยลาย *(P. UNDULATA)* ด้วยเทคนิค ESR” ในการประชุมทางวิชาการนเรศวรวิจัยครั้งที่ 5