โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก
	Separation of silver(I) ions and silver nanoparticles using humic acid-modified silica

ชื่อนิสิต	นางสาวทิพย์วิภา จักรเจริญทรัพย์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2558

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก

Separation of silver(I) ions and silver nanoparticles using humic acid-modified silica

โดย

นางสาวทิพย์วิภา จักรเจริญทรัพย์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรื่อง การแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก
โดย นางสาวทิพย์วิภา จักรเจริญทรัพย์
ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

....ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์)

....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม)

....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ ประไพรักษ์สิทธิ์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความคิดเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่ .... เดือน .... พ.ศ. ....

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ☑ ดีมาก ☐ ดี ☐ พอใช้

ชื่อโครงการ การแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวทิพย์วิภา จักรเจริญทรัพย์ เลขประจำตัว 5533089223
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวดูดซับอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ตรึงด้วยกรดฮิวมิกเพื่อใช้แยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวดูดซับด้วยเทคนิคฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) และดิฟฟิวส์รีเฟล็กแทนซ์ ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (DR-UV-Vis) โดยเทคนิคการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินใช้วิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง และตรวจหาปริมาณของไอออนเงินและเงินทั้งหมดด้วยเทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมาออปติคัลสเปกโทรสโกปี (ICP-OES) และตรวจหาปริมาณของอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis) งานวิจัยนี้ทดสอบการแยกด้วยวิธีแบบแบทช์และแบบคอลัมน์ ในการศึกษาแบบแบทช์พบว่าค่าพีเอชที่เหมาะสมในการแยกคือพีเอช 5-7 โดยพบว่าสามารถสกัดไอออนเงินได้มากถึง 85 เปอร์เซ็นต์ จากการทดลองพบว่าตัวดูดซับจะไม่ดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน แต่จะดูดซับไอออนเงิน ซึ่งสามารถชะไอออนเงินออกจากตัวดูดซับได้ด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 5% v/v จากการทดลองในระบบแบบคอลัมน์โดยใช้อัตราการไหล 1 มิลลิลิตร/นาที พบว่าสามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินได้ จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ตรึงด้วยกรดฮิวมิกสามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยวิธีแบบแบทช์และคอลัมน์ได้

คำสำคัญ: ไอออนเงิน, อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน, อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ตรึงด้วยกรดฮิวมิก, การแยก

Title Separation of silver(I) ions and silver nanoparticles using humic acid-modified silica

Student name Miss Thipwipa Chakcharoensap ID 5533089223

Advisor name Assistant Professor Apichat Imyim, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2015

Abstract

Humic acid-modified aminopropyl silica was prepared and used as a sorbent of the separation of silver ions and silver nanoparticles. The resulting material was characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy (DR-UV-Vis). A solid phase extraction method using the above sorbent was developed to separate trace amount of silver ions and silver nanoparticles from silver solution. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) was employed for the determination of silver ions and total silver and UV-Visible Spectrophotometry (UV-Vis) was used for the determination of silver nanoparticles. Batch and column extraction methods were studied. The optimum pH range in batch method was 5-7. The extraction efficiency of silver ions was over 85%. The results showed that silver ions could be adsorbed by the sorbent while silver nanoparticles were not retained. Silver ions were then eluted form the sorbent using 5% v/v HNO_3. In column method, the flow rate of 1 mL/min was used. Silver ions and silver nanoparticles could be separated. The experimental results showed that the humic acid-modified aminopropyl silica could be employed for the separation of silver ions and silver nanoparticles in both batch and column methods.

Keyword: silver, silver nanoparticles, humic acid-modified aminopropyl silica, separation

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้ไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวคิด ความรู้ วิธีการ คำปรึกษาตลอดการทำวิจัย และสละเวลาอันมีค่าแก้ไขข้อบกพร่องของเนื้อหา ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ และขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ ประไพรักษ์สิทธิ์ ที่ให้เกียรติเป็นคณะกรรมการสอบ และขอขอบพระคุณสมาชิกในหน่วยปฏิบัติการวิจัยการวิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม (Environmental Analysis Research Unit) ที่คอยให้คำแนะนำและช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2558

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ง
กิตติกรรมประกาศ จ
สารบัญ ฉ
สารบัญตาราง ซ
สารบัญรูป ซ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์ 2
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 2
1.4 ขอบเขตของการวิจัย 4
1.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง 4
1.5.1 เงิน 4
1.5.2 กรดฮิวมิก 5
1.5.3 ซิลิกา 7
1.5.4 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง 7
1.5.5 กระบวนการดูดซับ 9
1.5.6 การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนเงินและสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ 10
1.5.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินและกรดฮิวมิก 10
1.5.8 ทฤษฎี Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) 12
บทที่ 2 การทดลอง 14
2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 14
2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 14
2.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 15
2.4 การเตรียมสารละลาย 15

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.5 วิธีการทดลอง 18

2.5.1 การดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) 18

2.5.2 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับไอออนเงินในระบบแบทช์ 18

2.5.3 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์ 18

2.5.4 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์ 19

2.5.5 การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์ 19

2.5.6 การบรรจุอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ลงในคอลัมน์ขนาดเล็ก 19

2.5.7 การหาอัตราการไหลของสารละลายผ่านเครื่องดูดจ่ายสารละลาย 20

2.5.8 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบคอลัมน์ 20

2.5.9 การศึกษาผลของการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบคอลัมน์ 20

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง 21

3.1 การดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก 21

3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิกด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy และ Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy 21

3.3 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยระบบแบทช์ 23

3.4 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายผสมด้วยระบบแบทช์ 25

3.5 การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยระบบแบทช์ 27

3.6 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายผสมด้วยระบบคอลัมน์ 29

3.7 การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยระบบคอลัมน์ 30

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง 33

4.1 สรุปผลการทดลอง 33

4.2 ข้อเสนอแนะ 33

เอกสารอ้างอิง 35

ประวัติผู้วิจัย 38

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 สารประกอบและสูตรเคมีของเงินชนิดต่าง ๆ 5

ตารางที่ 1.2 Hard and Soft Acids and Bases โดยแบ่งตามการโพลาไรเซชัน 13

ตารางที่ 3.1 ปริมาณเงินแต่ละรูปแบบก่อนการสกัดและหลังการสกัดด้วยระบบแบทช์ 26

ตารางที่ 3.2 ปริมาณเงินแต่ละรูปแบบก่อนการสกัดและหลังการสกัดด้วยระบบคอลัมน์ 29

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1 สัดส่วนการใช้อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ 1

รูปที่ 1.2 อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SIO_2-HA) 3

รูปที่ 1.3 โครงสร้างของกรดฮิวมิก (Humic acid) 6

รูปที่ 1.4 ผลของค่าพีเอชต่อประจุพื้นผิวของกรดฮิวมิก 6

รูปที่ 1.5 หมู่ซิลินอลชนิดต่าง ๆ 7

รูปที่ 1.6 ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง 8

รูปที่ 1.7 การดูดซับระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคของแข็ง 9

รูปที่ 1.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินและไอออนเงิน 11

รูปที่ 2.1 คอลัมน์ขนาดเล็กพร้อมใช้งาน 20

รูปที่ 3.1 กลไกการดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก 21

รูปที่ 3.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของอะมิโนโพรพิลซิลิกา (Aminopropyl silica), กรดฮิวมิก (Humic acid) และอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SIO_2-HA) 22

รูปที่ 3.3 DR-UV-VIS สเปตรัมของ ของอะมิโนโพรพิลซิลิกา (Aminopropyl silica) และอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SIO_2-HA) 23

รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเงิน และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน ที่พีเอชต่าง ๆ ในระบบแบทช์ 24

รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเงิน และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน 26
จากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบแบทช์ 26

รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของไอออนเงินจากสารละลายผสม 27
ที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบแบทช์ 27

รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของไอออนเงินจากสารละลายผสม 28
ที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบแบทช์ 28

รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน 30
จากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบคอลัมน์ 30

รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การชะไอออนเงินจากสารละลายผสม 31
ที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบคอลัมน์ 31

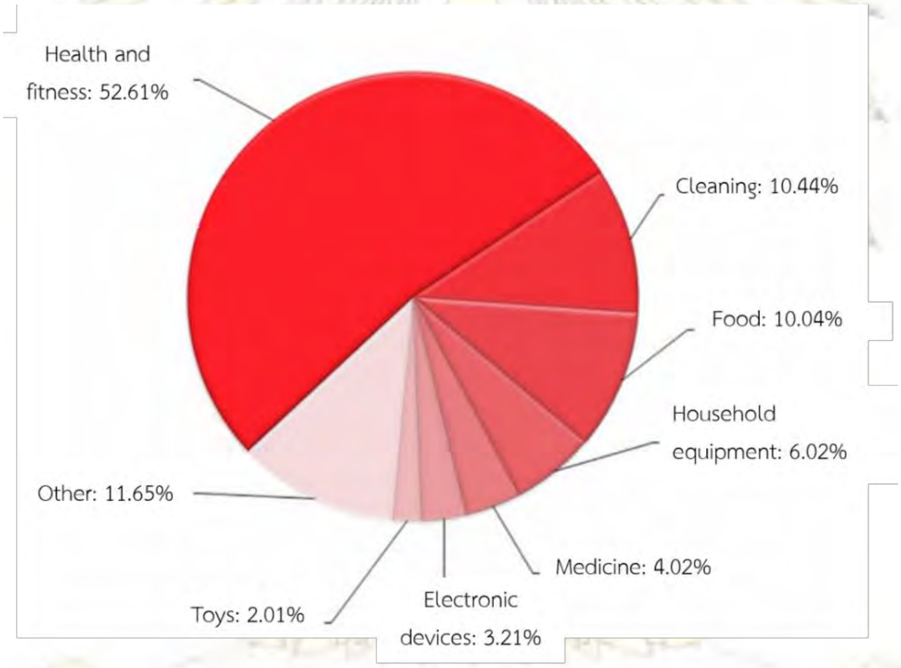
รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของไอออนเงินจากสารละลายผสม 32
ที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบคอลัมน์ 32

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เงินอยู่ในรูปไอออนเงิน (Ag^{+}) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) มีการนำมาใช้มากมายในผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ อุตสาหกรรมอวกาศ อุปกรณ์ทางการแพทย์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 สัดส่วนการใช้อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ [*1*]

อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินมีคุณสมบัติในการต้านแบคทีเรีย ต้านจุลชีพ รักษาบาดแผล นำไฟฟ้า นำความร้อน และแปรรูปได้ดี [*2*] อย่างไรก็ตามในเซลล์ประเภทโปรคาริโอต อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน มีความเป็นพิษมากกว่าไอออนเงินเนื่องจากอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน เคลื่อนที่ไปยังเยื่อหุ้มเซลล์ได้ดีกว่า [*3*] ในเซลล์ประเภทยูคาริโอตหรือเซลล์ของมนุษย์จะทำให้ปริมาณกลูตาไธโอนในมนุษย์ลดลง และเกิดสารอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น ทำลายดีเอ็นเอ เซลล์ เนื้อเยื่อ โดยอาจทำให้เกิดโรคอาร์ไจเรีย (argyria) ทำให้ผิวหนังเปลี่ยนเป็นสีฟ้าอมเทา (blue-gray discoloration) [*4*] ซึ่งกลไกการต้านจุลชีพและพฤติกรรมของอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน ยังไม่มีข้อมูลสนับสนุนที่มากพอ [*5-7*] ดังนั้น การวัดปริมาณเงินโดยรวมจึงไม่สามารถแยกความเป็นพิษของแต่ละรูปแบบได้ การพัฒนาวิธีการตรวจวัดไอออนเงิน และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน จึงมีความสำคัญ โดยข้อมูลที่ได้จะใช้เป็นข้อมูลในการเฝ้าระวัง และเป็นประโยชน์ในการบำบัดน้ำที่มีเงินปนเปื้อนได้

การแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินทำได้หลายวิธีเช่น การแลกเปลี่ยนไอออน การสกัดแบบจุดขุ่น [*4*] การแยกด้วยอนุภาคแม่เหล็ก [*7*] แต่เนื่องจากวิธีดังกล่าวต้องใช้ความชำนาญในการทดลองหรือยุ่งยากซับซ้อน ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่แสดงการใช้ตัวดูดซับของแข็งในการสกัดไอออนเงิน เช่น ถ่านกัมมันต์ (activated carbon), ไคโตซาน (chitosan), เรซิน (*resins*) แต่เนื่องจากตัวดูดซับเหล่านี้มีความจุในการดูดซับ และความสามารถในการเกิดอันตรกิริยากับไอออนบวกของโลหะน้อย [*8*] งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับที่เตรียมจากซิลิกา เนื่องจากซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวให้จำเพาะต่อการดูดซับโลหะสามารถแยกเงินแต่ละรูปแบบได้ เนื่องจากซิลิกาเป็นตัวดูดซับที่มีขนาดอนุภาคเล็ก รูพรุนสูง และมีความเฉื่อยทางเคมี อีกทั้งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง การทดลองไม่ซับซ้อน ราคาถูก ใช้เวลาในการสกัดไม่นาน และช่วยเพิ่มความเข้มข้นของโลหะได้ [*2*] นอกจากนี้สารละลายที่ได้จากการสกัดแยกด้วยซิลิกายังง่ายต่อการตรวจวัดปริมาณด้วยเทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีสภาพไวสูง ความแม่น และความเที่ยงสูง

1.2 วัตถุประสงค์

เตรียมตัวดูดซับอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ตรึงด้วยกรดฮิวมิกเพื่อสกัดแยกไอออนเงิน (Ag^{+}) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) และศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยก

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

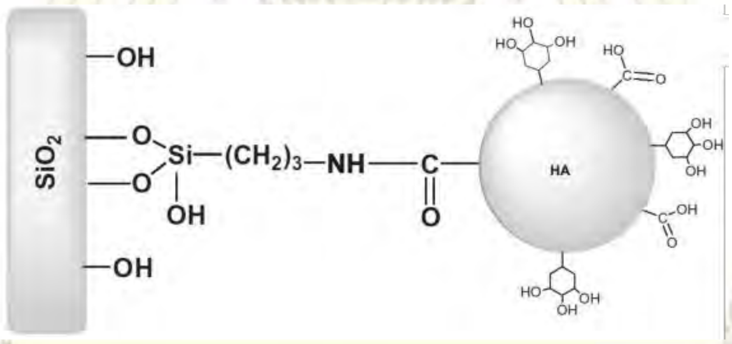
จากงานวิจัยที่ผ่านมาใช้ตัวดูดซับชนิดต่าง ๆ แล้วตรวจวัดด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ดังนี้

ในปี 2016 Conde-Gonzalez และคณะ [*9*] ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (HKUST-1) ซึ่งมีมีพื้นที่ผิวมาก รูพรุนสูง ความหนาแน่นต่ำ และทนอุณหภูมิสูง [*10*] ในการดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินออกจากสารละลายในน้ำโดยวิธีแบบแบทช์ เมื่อนำไปตรวจวัดปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยเทคนิค UV-Visible spectrophotometry พบว่าตัวดูดซับจากวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (HKUST-1) สามารถแยกอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพในช่วงความเข้มข้นน้อยกว่า 10 mg/L

ในปี 2011 Erdem และคณะ [*11*] ใช้อะมิโนโพรพิลซิลิกาแยกวาเนเดียม (IV) และวาเนเดียม (V) ในน้ำ ความเข้มข้นชนิดละ 1 mg/L ด้วยวิธีแบบแบทช์ พบว่าที่พีเอช 2 เป็นภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับวาเนเดียม (V) และที่พีเอช 3 เป็นภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับซับวาเนเดียมทั้งหมด เมื่อนำไปตรวจวัดปริมาณวาเนเดียมด้วยเทคนิค ICP-OES พบว่าสามารถดูดซับไอออนของวาเนเดียมได้ 98% จากการทดลองจะเห็นว่าพีเอชที่ใช้ในการแยกวาเนเดียมแต่ละรูปแบบเป็นช่วงที่ใกล้กัน จึงเกิดความผิดพลาดได้ง่าย อีกทั้งสามารถดูดซับวาเนเดียมได้ที่ความเข้มข้นน้อย

ในปี 2007 Luo และคณะ [12] ใช้อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ดูดซับ benzo [a] pyrene ในน้ำมันที่รับประทานได้ ด้วยวิธีแบบแบทช์ เพื่อกำจัดสารรบกวนก่อนนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิค high performance liquid chromatography (HPLC) เนื่องจาก benzo [a] pyrene เป็นสารประกอบในกลุ่ม โพลีไซคลิกอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) สามารถแลกเปลี่ยนประจุ และเกิดอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ (π-π interaction) กับกรดฮิวมิกได้ โดยสามารถดูดซับ benzo [a] pyrene ได้ 93.3-100.1% ภายในเวลา 45 นาที

ในปี 2010 Stathi และคณะ [13] ใช้อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 1.2 อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยหมู่คาร์บอกซิลิก (SiO_2-COOH) และ อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดแกลลิค (SiO_2-OH) ดูดซับ Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} และ Mg^{2+} เมื่อนำไปตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะด้วยเทคนิค optical absorption spectrophotometry (AAS) พบว่าอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ซึ่งบริเวณผิวที่มีทั้งหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) มีความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะได้มากกว่า 10 เท่า เมื่อเทียบกับผิวที่ดัดแปรด้วยลิแกนด์ชนิดอื่น อีกทั้งมีช่วงพีเอชที่สามารถดูดซับและขนาดโพรงสูงกว่า



รูปที่ 1.2 อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO2-HA) [13]

ในปี 2015 มีการศึกษาเพิ่มเติมโดย Imyim และคณะ [14] ใช้อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ดูดซับ Ag^{+}, Cd^{2+}, Cr^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} และ Zn^{2+} เมื่อนำไปตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะด้วยเทคนิค AAS พบว่ามีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 18.9 μmol g^{-1}, 21.9 μmol g^{-1}, 91.2 μmol g^{-1}, 18.5 μmol g^{-1}, 63.7 μmol g^{-1} และ 23.2 μmol g^{-1} ตามลำดับ และสามารถดูดซับไอออนของโลหะได้เกือบ 100% โดยการดูดซับ Ag^{+} เกิดได้ดีที่พีเอช 4-7

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาการตรวจวัดปริมาณเงินทั้ง 2 รูปแบบคือไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) โดยใช้อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) เป็นตัวดูดซับโดยอาศัยการดูดซับไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) บนตัวดูดซับที่พีเอชต่าง ๆ แล้วตรวจวัดปริมาณเงินทั้งหมดด้วยวิธี inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) และอนุภาค ขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยวิธี UV-Visible spectrophotometry

1.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.5.1 เงิน

เงินในสารละลายมักพบได้ 2 รูปแบบได้แก่ไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) มีเลขออกซิเดชัน 1 และ 0 ตามลำดับ โลหะเงินไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา มีสภาพการนำไฟฟ้าสูง [*15*]

โลหะเงินทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่เป็นโมโนวาแลนซ์ (monovalent) เช่น กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น อีกทั้งทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่เป็นไดวาแลนซ์ (divalent) เช่น ออกไซด์ ฟลูออไรด์ ซัลไฟด์ นอกจากนี้โลหะเงินสามารถถูกออกซิไดซ์ในอากาศ และเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อยู่ในอากาศเกิดเป็นซิลเวอร์ซัลไฟด์ อีกทั้งโลหะเงินยังเสถียรในน้ำ โลหะเงินละลายได้ในกรดไนตริกจะอยู่ในรูปซิลเวอร์ไนเตรตซึ่งสลายตัวที่อุณหภูมิสูงระหว่าง 250 – 440 °C ดังนี้

$$AgNO_{3(l)} \longrightarrow 2Ag_{(S)} + O_{2(g)} + 2NO_{2(g)}$$

ไอออนเงิน (Ag^+) สามารถเกิดสารประกอบชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สารประกอบและสูตรเคมีของเงินชนิดต่าง ๆ

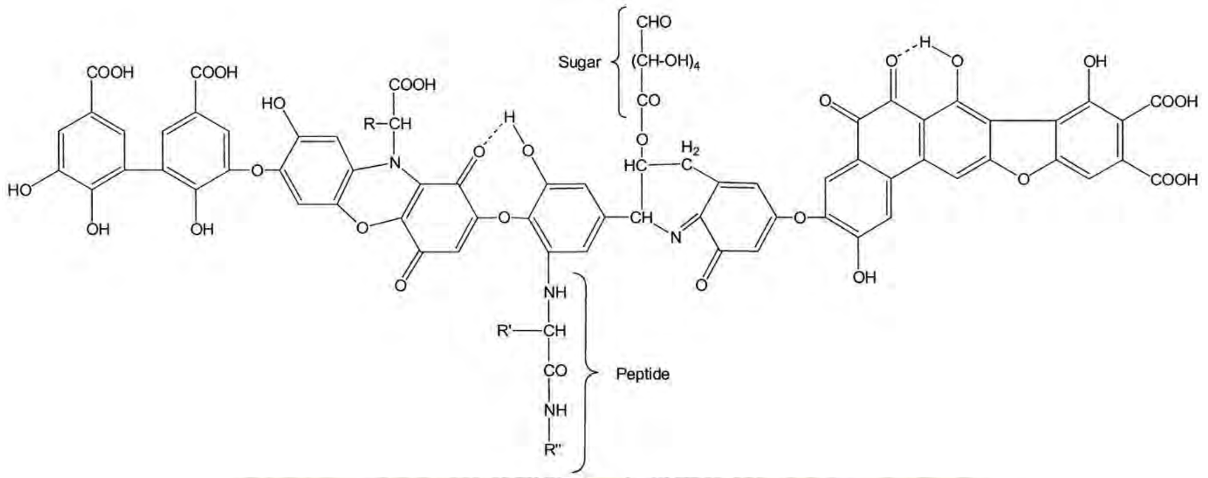
สารประกอบ	สูตร
silver nitrate	$AgNO_3$
silver oxide	Ag_2O
silver halides	AgCl, AgBr, AgI, AgF
silver carbonate	Ag_2CO_3
silver fulminate	AgONC
silver azide	AgN_3
silver acetylide	Ag_2C_2
silver cyanate	AgOCN
silver tetrafluoroborate	$AgBF_4$
silver hexafluorophosphate	$AgPF_6$
potassium tetrafluoroargentate(III)	$KAgF_4$
potassium hexafluoroargentate(IV)	K_2AgF_6

อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน [*16, 17*] มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 1-100 นาโมเมตร โดยทั่วไปอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 25 นาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินมีขนาดเล็กมาก จึงมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัตถุได้ง่ายขึ้น

อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินมีคุณสมบัติเป็น soft (Lewis) acid จึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับสารที่เป็น soft (Lewis) base ที่อยู่ภายในเซลล์ได้ดี โดยจะเข้าไปจับกับหมู่ซัลฟีดริล (-SH) ของเอนไซม์ภายในเซลล์แบคทีเรียและทำให้แบคทีเรียตาย นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินสามารถเกิดอันตรกิริยากับสารที่มีอะตอมกำมะถันและฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบได้

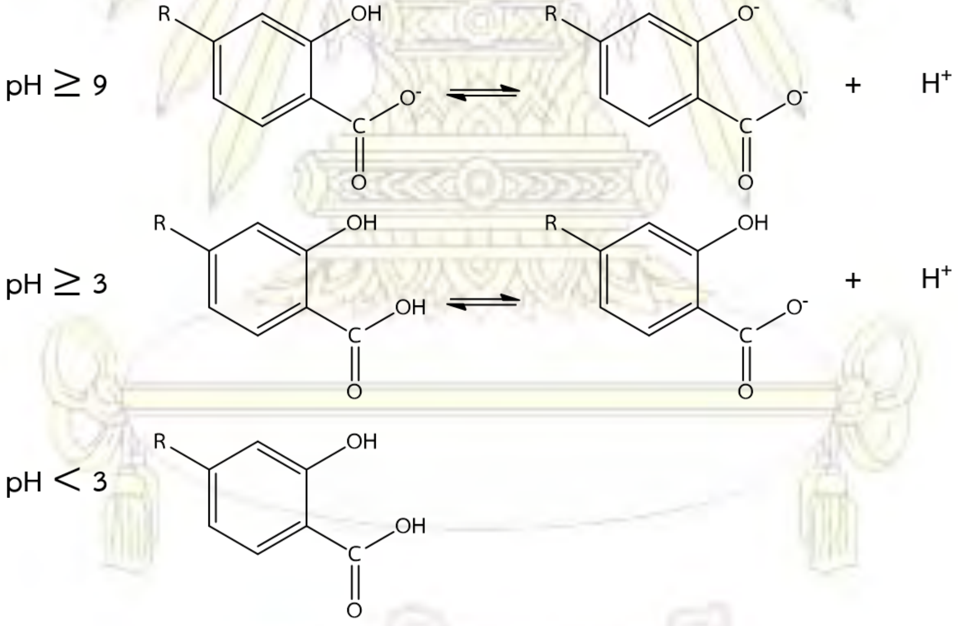
1.5.2 กรดฮิวมิก

กรดฮิวมิก (Humic Acid) [*18, 19*] มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 10,000 – 100,000 สูตรเอมพิริคัล คือ $C_{10}H_{12}O_5N$ สูตรโมเลกุล คือ $C_{72}H_{72}O_{30}N_4.8H_2O$ ประกอบด้วยวงอะโรมาติกภายในโครงสร้างมีหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และหมู่ฟีนอลิก (-OH) ดังรูปที่ 1.3 กรดฮิวมิกมีสีน้ำตาลเข้มจนถึงสีดำ สามารถเกิดสารประกอบ โคออร์ดิเนชันระหว่างหมู่อะโรมาติกของกรดฮิวมิกกับกรดอะมิโน (amino acids) น้ำตาลอะมิโน (amino sugars) และเปปไทด์ (peptides) เนื่องจากกรดฮิวมิกมีมวลโมเลกุลสูงจึงไม่ละลายในน้ำในสภาวะที่พีเอชน้อยกว่า 2 และสามารถสังเคราะห์ได้จากสสารฮิวมิค (Humic substances)



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของกรดฮิวมิก (Humic Acid) [*18*]

ที่พีเอชตั้งแต่ 3 ขึ้นไปพบว่าหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) จะแตกตัวให้โปรตอน (H^+) ทำให้โมเลกุลของกรดฮิวมิกมีประจุลบ ขณะที่พีเอชตั้งแต่ 9 ขึ้นไปหมู่ฟีนอลิก (-OH) จะแตกตัวให้โปรตอน (H^+) เพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลของกรด ฮิวมิกมีประจุลบเพิ่มมากขึ้น และที่พีเอชน้อยกว่า 3 จะเกิดประจุลบบนโมเลกุลของกรดฮิวมิกน้อยหรือไม่มีประจุ ดังรูปที่ 1.4

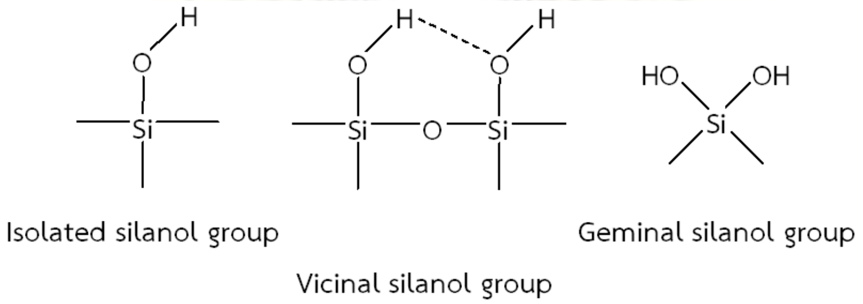


รูปที่ 1.4 ผลของค่าพีเอชต่อประจุพื้นผิวของกรดฮิวมิก

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.5.3 ซิลิกา

ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica) [*20*] มีรูพรุน ประกอบด้วยพันธะไซลอกเซน (siloxane: Si-O-Si) ผิวของซิลิกาประกอบไปด้วยหมู่ของซิลินอล (silanol) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ isolated silanols (SiOH), geminal หรือ silanediols ($=Si(OH)_2$) หรือ germinal silanols และ vicinal silanols ดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 หมู่ซิลินอลชนิดต่าง ๆ

หมู่ของซิลินอล (silanol) บนพื้นผิวของซิลิกาสามารถดัดแปรพื้นผิวให้เฉพาะเจาะจงกับไอออนโลหะได้ง่าย จึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับได้ อีกทั้งมีความเฉื่อยทางเคมีสูง ราคาถูก จึงมักใช้ซิลิกาเป็นตัวดูดซับ

1.5.4 การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง

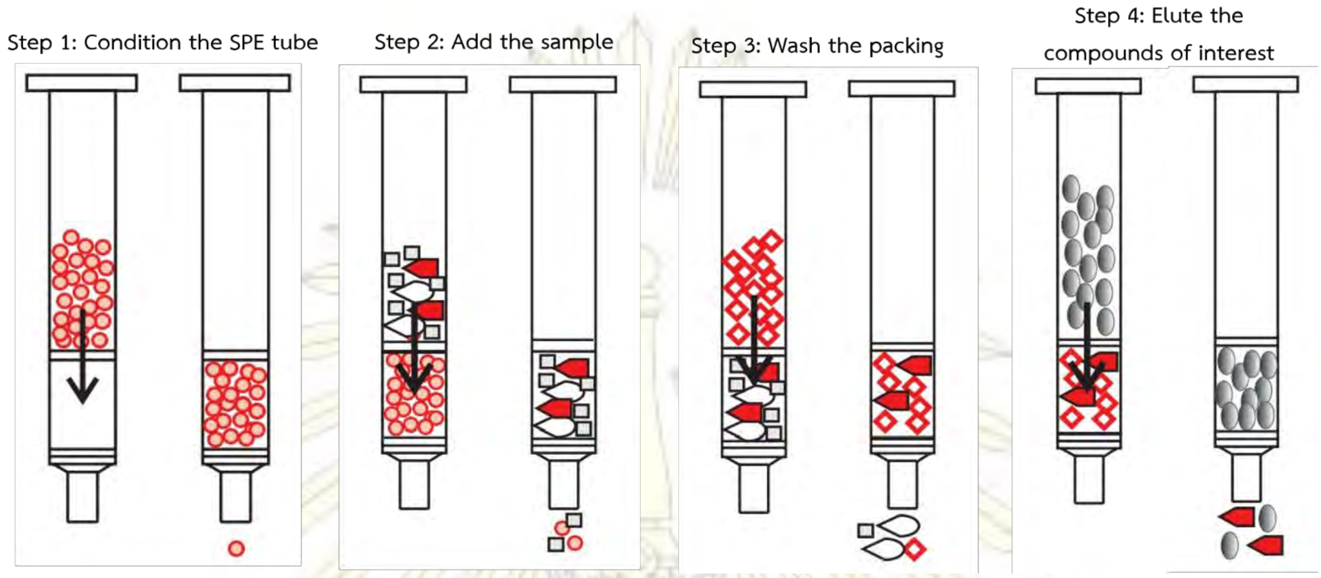
การสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction; SPE) [*21*] อาศัยวัฏภาคของเหลว (liquid phase) และวัฏภาคของแข็ง (solid phase) ในการแยกสารที่สนใจออกจากพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง (adsorbent) เพื่อกำจัดสารที่รบกวนออกจากสารละลายที่สนใจหรือใช้เพิ่มความเข้มข้นของสารละลายที่สนใจ โดยการใส่สารละลายลงในตัวดูดซับของแข็ง จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารที่สนใจกับพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง ด้วยกลไกการดูดซับหลายแบบ เช่น การยึดเหนี่ยวกันด้วยไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) ไอออนเอ็กซ์เชนจ์ (ion-exchange) และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexation) เป็นต้น จากนั้นชะด้วยตัวทำละลายชนิดอื่นเพื่อชะสารที่สนใจให้หลุดออกจากผิวของตัวดูดซับของแข็ง เพื่อนำสารละลายที่ชะได้ไปตรวจวัดปริมาณสารที่สนใจด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีหรือเทคนิคอื่น ๆ ต่อไป ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งแสดงดังรูปที่ 1.6 มี 4 ขั้นตอนดังนี้

1. Condition คือ การเตรียมตัวดูดซับที่บรรจุในหลอดให้พร้อมดูดซับสารตัวอย่าง

2. Load คือ การใส่สารละลายลงไปในตัวดูดซับ

3. Rinse คือ การนำสารละลายที่ไม่ถูกดูดซับออกจากตัวดูดซับ

4. Elution คือ การชะสารที่สนใจออกจากตัวดูดซับ



รูปที่ 1.6 ขั้นตอนการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง [*21*]

วิธีการสกัดแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ วิธีการสกัดแบบแบทช์ (batch extraction) และวิธีการสกัดแบบคอลัมน์ (column extraction)

1. วิธีการสกัดแบบแบทช์ (batch extraction)

วิธีการสกัดแบบแบทช์ทำได้โดยใส่สารละลายลงในตัวดูดซับเขย่าให้เข้ากันจนสารที่สนใจเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง (adsorbent) จนเข้าจุดสมดุล การทดลองวิธีนี้สามารถทดลองได้ที่อุณหภูมิห้อง ปัจจัยที่กระทบต่อการดูดซับ คือ ระยะเวลาในการดูดซับ (contact time) ความเข้มข้นของตัวดูดซับ (adsorbent concentration) และค่าพีเอช แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ ไม่สะดวกในการแยกสารละลายออกจากตัวดูดซับ เนื่องจากต้องหมุนเหวี่ยงและกรอง ก่อนนำไปวัด

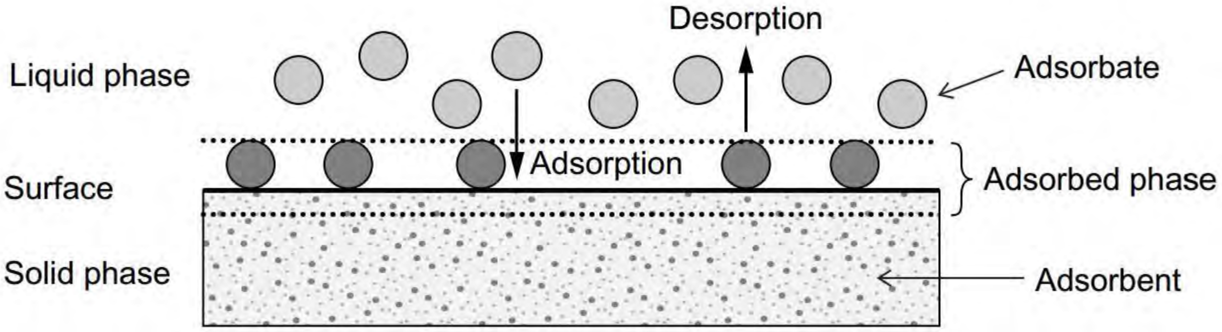
2. วิธีการสกัดแบบคอลัมน์ (column extraction)

วิธีการสกัดแบบคอลัมน์ทำได้โดยการใช้ปั๊มให้สารละลายไหลผ่านตัวดูดซับ ที่บรรจุในคอลัมน์ขนาดเล็กด้วยอัตราเร็วสม่ำเสมอ ส่งผลให้สารที่สนใจจึงเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง อย่างทั่วถึง และใช้เวลารวดเร็วขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับคอลัมน์ดั้งเดิมที่ใช้แรงดึงดูดของโลก ปัจจัยที่กระทบต่อการดูดซับคือ ระยะเวลาในการดูดซับ (contact time) ปริมาณของตัวดูดซับ (adsorbent amount) และค่าพีเอช วิธีการนี้ง่ายต่อการชะสารออกจากตัวดูดซับ แต่มีข้อเสียคือ ถ้าตัวดูดซับมีจลนศาสตร์ในการดูดซับต่ำกล่าวคือการดูดซับเกิดได้อย่างช้า ๆ จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับไม่ดี

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.5.5 กระบวนการดูดซับ

การดูดซับโมเลกุลหรือไอออนบนพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง [*22, 23*] จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหรือไอออนที่ถูกดูดซับ (adsorbate) และพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง (adsorbent) โดยตัวถูกดูดซับอยู่ในวัฏภาคของเหลว ดังรูปที่ 1.7 อีกทั้งสามารถเปลี่ยนคุณลักษณะของวัฏภาคของเหลวโดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น อุณหภูมิ และพีเอช เป็นต้น การดูดซับแบ่งได้ 2 แบบ คือ การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)



รูปที่ 1.7 การดูดซับระหว่าวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคของแข็ง [*22*]

1. การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption)

การดูดซับทางกายภาพเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหรือไอออนที่ถูกดูดซับ (adsorbate) และพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็ง (adsorbent) ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) ประกอบด้วยแรงลอนดอน (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) การดูดซับทางกายภาพจะไม่เปลี่ยนความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับของแข็งและโมเลกุลหรือไอออนที่ถูกดูดซับเอนทัลปีของการดูดซับน้อยกว่า 20 kJ/mol จึงเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible) กล่าวคือ โมเลกุลหรือไอออนที่ถูกดูดซับสามารถหลุดจากพื้นผิวตัวดูดซับและถ่ายเทกลับไปยังวัฏภาคของเหลวได้

2. การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)

การดูดซับทางเคมีเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลหรือไอออนที่ถูกดูดซับและพื้นผิวของตัวดูดซับของแข็งชนิดพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) การดูดซับทางเคมีจะไม่เปลี่ยนความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับของแข็งและโมเลกุลหรือไอออนที่ถูกดูดซับ เอนทัลปีของการดูดซับอยู่ในช่วง 40-200 kJ/mol จึงเป็นการดูดซับแบบผันกลับได้ (irreversible)

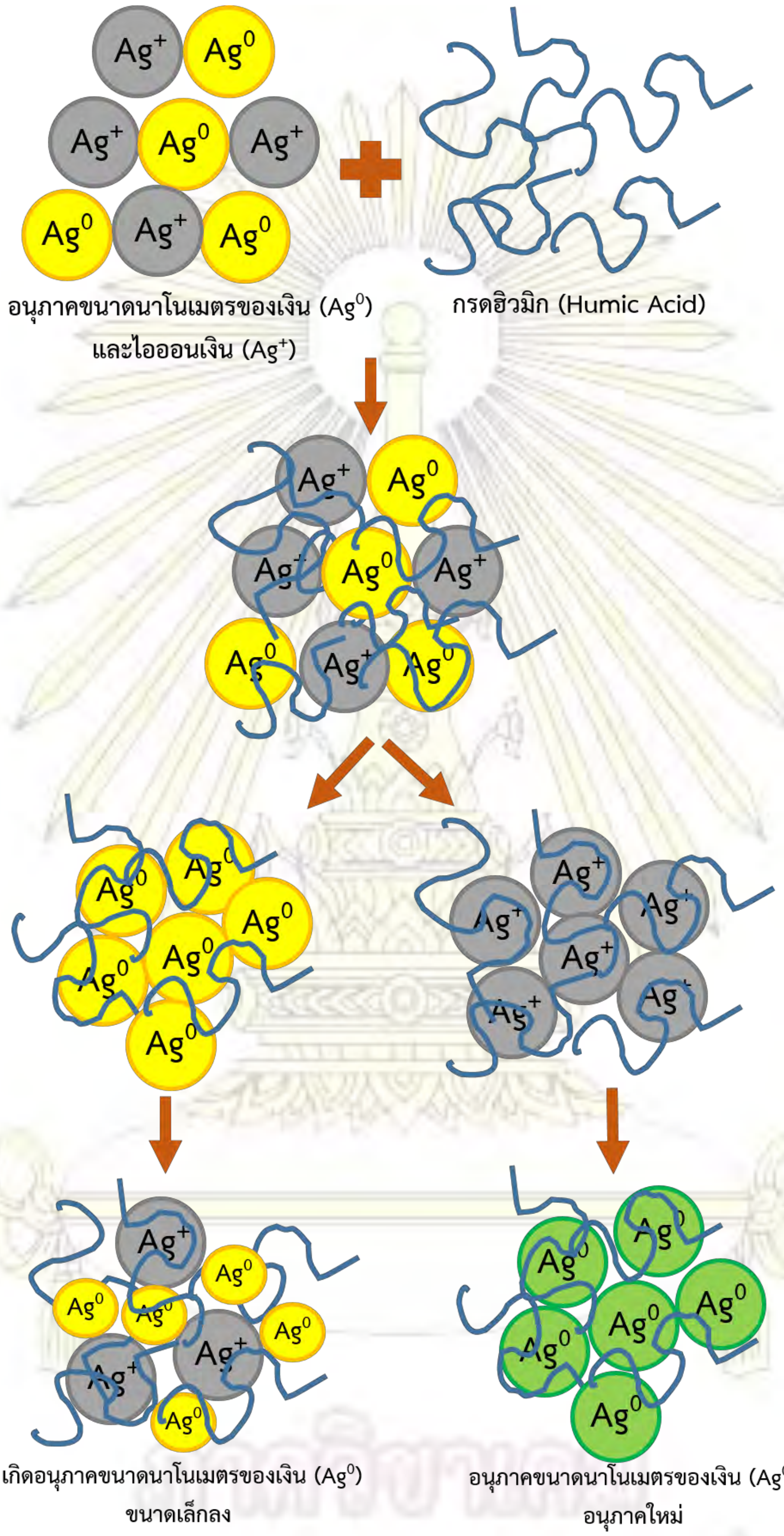
1.5.6 การเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนเงินและสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้

สภาพแวดล้อมต่าง ๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนเงิน (Ag^{+}) และสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ (Dissolved organic matter: DOM) [*24*] ขึ้นกับค่าพีเอช ความเข้มแสง ระยะเวลา และความเข้มข้นไอออนเงิน เป็นต้น เมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น ไอออนเงินถูกรีดิวซ์เป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ได้ และหมู่ฟังก์ชันบนสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ (DOM) เช่น ให้ความสามารถในการเกิดสารเชิงซ้อนของสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้เพิ่มขึ้น

1.5.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินและกรดฮิวมิก

ในปี 2014 Manoharan และคณะ [*25*] รายงานกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) และกรดฮิวมิก (humic acid) ที่พีเอช 3, 7 และ 10 พบว่าอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน จะเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพและเคมีเมื่อเกิดปฏิกิริยากับกรดฮิวมิก จากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่พีเอช 7 อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินมีการกระจายตัวแบบโมโนดิสเพอร์ส (monodisperse) และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-15 นาโนเมตร แตกต่างจากที่พีเอช 3 และ 10 ที่มีการกระจายตัวแบบพอลิดิสเพอร์ส (polydisperse) และมีขนาดอยู่ในช่วง 10-100 นาโนเมตร และ 25-70 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน จากงานวิจัยพบว่าการโซนิเคชัน (sonication) และกระบวนการกรองสารละลายผ่านตัวกรอง (filtering process) จะทำให้อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินปลดปล่อยไอออนเงิน (Ag^{+}) ออกมาจากพื้นผิวได้ อีกทั้งเมื่ออนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินทำปฏิกิริยากับกรดฮิวมิก จะปลดปล่อยไอออนเงินออกมาจากพื้นผิว โดยที่ไอออนเงินถูกรีดิวซ์ต่อเป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินขนาดเล็กลงได้ และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินสามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดฮิวมิกได้เรื่อยๆ กลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงเรื่อย ๆ ดังรูปที่ 1.8

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินและไอออนเงิน

1.5.8 ทฤษฎี Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)

ทฤษฎี Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) [*26*] เป็นทฤษฎีที่คิดโดย Ralph Pearson เพื่อทำนายความเสถียรของสารโลหะเชิงซ้อนและกลไกการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามความเป็นไปได้ของการเกิดสารเชิงซ้อนขึ้นกับระดับพลังงาน HOMO และ LUMO จากทฤษฎีสามารถแบ่งกรดลิวอิสและเบสลิวอิสออกเป็น 3 ประเภท คือ Hard, Soft และ border line สามารถนิยามคำศัพท์แต่ละประเภทได้ดังนี้

Lewis acids ในที่นี้ คือ ไอออนของโลหะที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอน

Lewis bases ในที่นี้ คือ ลิแกนด์ที่ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน

Hard หมายถึง อะตอมที่มีขนาดเล็ก โพลาไรซ์อิเล็กตรอนวงนอกง่าย

Soft หมายถึง อะตอมที่มีขนาดใหญ่ โพลาไรซ์อิเล็กตรอนวงนอกยาก

ดังนั้น

Hard (Lewis) acids คือ อะตอมที่มีรัศมีไอออนน้อย ประจุมาก มีออร์บิทัลว่างในชั้นอิเล็กตรอนวงนอก สามารถรับคู่อิเล็กตรอน และมีพลังงานสูงในระดับพลังงาน LOMOs

Hard (Lewis) bases คือ อะตอมที่มีรัศมีไอออนน้อย ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน มีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีสูง โพลาไรเซชันน้อย และมีพลังงานสูงในระดับพลังงาน HOMOs

Soft (Lewis) acids คือ อะตอมที่มีรัศมีไอออนมาก ประจุน้อย ไม่มีออร์บิทัลว่างในชั้นอิเล็กตรอนวงนอก สามารถรับคู่อิเล็กตรอน และมีพลังงานต่ำในระดับพลังงาน LOMOs

Soft (Lewis) bases คือ อะตอมที่มีรัศมีไอออนมาก ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน มีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีปานกลาง โพลาไรเซชันมาก และมีพลังงานต่ำในระดับพลังงาน HOMOs

Border line Lewis acids อยู่ในช่วงระหว่าง Hard and Soft Acids and Bases

ตัวอย่างแสดง Hard and Soft Acids and Bases โดยแบ่งตามการโพลาไรเซชัน แสดงตามตารางที่ 1.2 ดังนี้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1.2 Hard and soft acids and bases โดยแบ่งตามการโพลาไรเซชัน

HARD ACIDS	SOFT ACIDS
H^+, Na^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, N^{3+}, Cl^{3+}, Gd^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, $B(OR)_3$, $AlCl_3$, SO_3, CO_2, RCO^+, RPO_2^+, NC^+	M^0 (metal atoms), Cu^+, Ag^+, Hg^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, $Co(CN)_5^{2-}$, $InCl_3$, BH_3, RS^+, Br_2, RO(dot), RO_2(dot), carbenes
HARD BASES	**SOFT BASES**
H_2O, OH^-, F^-, $CH_3CO_2^-$, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-},ClO_4^-, NH_3, RNH_2, ROH, R_2O, RO^-	R_2S, RSH, I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, R_3P, $(RO)_3P$, CN^-, RNC, CO, C_2H_4, C_6H_6, H^-, R^-
BORDERLINE ACIDS	**BORDERLINE BASES**
Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, $Ru^{2+}Rh^{3+}$, Ir^{3+}, SO_2, $B(CH_3)_3$, R_3C^+, $C_6H_5^+$	$C_6H_5NH_2$, C_6H_5N, N_2, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}

ทฤษฎี Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) มีหลักการว่าสารที่มีลักษณะเป็น hard acids จะมีแนวโน้มเกิดไอออนิกเชิงซ้อนกับ hard bases ได้ดี ขณะที่สารที่มีลักษณะเป็น soft acids จะมีแนวโน้มเกิดโควาเลนต์เชิงซ้อน (covalent complexes) กับ soft bases ได้ดี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2
การทดลอง

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES), iCAP 6000, THERMO SCIENTIFIC
2. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), NICOLET 6700, THERMO SCIENTIFIC
3. UV-Visible spectrophotometer, HP-8453, AGILENT
4. มาตรวัดพีเอช, LE409, METTLER TOLEDO
5. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง, SI-234, DENVER INSTRUMENT (max 230 g d = 0.1 mg)
6. ตู้ให้ความร้อน, UM 500, MEMMERT
7. เครื่องเขย่าสาร, ROTAX 68, VELP SCIENTIFICA (30 rpm)
8. เครื่องเซนทริฟิวจ์, Centaur2, SANYO
9. เครื่องกวนแม่เหล็ก, MS-115, HL
10. เครื่องกรองสูญญากาศ, ADVANTEC MFS (Filter holder 47 mm area 9.6 cm^2)
11. เครื่องดูดจ่ายสารละลาย (peristaltic pump), ISM 827, ISMATEC

2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บีกเกอร์
2. ขวดกำหนดปริมาตร
3. กระบอกตวง
4. ขวดใส่น้ำกลั่น
5. ช้อนตักสาร
6. แท่งแก้วคนสาร
7. หลอดหยดสาร
8. กระจกนาฬิกา
9. แท่งกวนแม่เหล็ก
10. ไมโครปิเปต

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

11. หลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด
12. คิวเวตต์พลาสติก
13. สำลี
14. ข้อต่อสายออกซิเจนสำหรับตู้ปลา
15. สายยาง
16. สายน้ำเกลือ
17. กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1
18. ตัวกรองขนาด 0.45 ไมครอน (VERTICLEAM)
19. หลอดฉีดยา (NIPRO 5 mL)
20. กรวยบุคเนอร์
21. ขวดดูดสุญญากาศ
22. ครกหิน
23. ขวดพลาสติก

2.3 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^+) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ($AgNO_3$ ใน 0.5 mol/L HNO_3), AR grade, MERCK
2. สารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ขนาด 20 นาโนเมตร ได้รับความอนุเคราะห์จากหน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. อะมิโนโพรพิลซิลิกา (Aminopropyl silica)
4. กรดฮิวมิก (Humic acid), Technical grade, SIGMA-ALDRICH
5. กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 37%, (Hydrochloric Acid; HCl), ISO, AR, Reagent grade, MERCK
6. กรดไนตริกความเข้มข้น 65% (Nitric Acid; HNO_3), ISO grade, MERCK
7. กรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 95-97% (Sulfuric acid; H_2SO_4), ISO grade, MERCK
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH), AR grade, SIGMA-ALDRICH
9. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide; KOH), ACS grade, SIGMA-ALDRICH
10. น้ำปราศจากไอออน (DI water)

2.4 การเตรียมสารละลาย

2.4.1 สารละลายกรดฮิวมิกความเข้มข้น 10 g/L ปริมาตร 60 mL

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชั่งกรดฮิวมิก 0.6 g เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 M ปริมาตร 60 mL คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที

2.4.2 สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 mL

ตวงสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.41 mL ค่อย ๆ หยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออน ปรับปริมาตรเป็น 50 mL บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.3 สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 mL

ตวงสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 65% ปริมาตร 0.34 mL ค่อย ๆ หยดสารละลายกรดไนตริกลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออน ปรับปริมาตรเป็น 50 mL บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.4 สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 5% v/v ปริมาตร 100 mL

ตวงสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 65% ปริมาตร 5 mL ค่อย ๆ หยดสารละลายกรดไนตริกลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออน ปรับปริมาตรเป็น 100 mL บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.5 สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 mL

ตวงสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 95-97% ปริมาตร 0.28 mL ค่อย ๆ หยดสารละลายกรดซัลฟิวริกลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออน ปรับปริมาตรเป็น 50 mL บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.6 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 500 mL

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 g ลงในบีกเกอร์ ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายด้วยแท่งแก้วคน ปรับปริมาตรเป็น 500 mL บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.7 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์พีเอช 10

ปิเปตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.25 mL ลงในบีกเกอร์ปรับปริมาตรเป็น 250 mL ปรับพีเอชให้เป็น 10 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.8 สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 mL

ชั่งโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.28 g ลงในบีกเกอร์ ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน คนสารละลายด้วยแท่งแก้วคน ปรับปริมาตรเป็น 50 mL บรรจุสารละลายลงในขวดพลาสติกที่มีฝาปิด

2.4.9 สารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) ความเข้มข้น 5 mg/L ที่พีเอชต่าง ๆ

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 250 μL ลงใน บีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 40 mL ปรับพีเอชของสารละลายให้มีค่าใกล้เคียงพีเอช 3, 4, 5, 7 และ 9 โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดไนตริก ถ่ายสารละลายลงในขวดปรับปริมาตร 50.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.4.10 สารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 mg/L ปริมาตร 10 mL

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 μL ตามลำดับ ใส่สารละลายลงในขวดปรับปริมาตร 10.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.4.11 สารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 5 mg/L ที่พีเอชต่าง ๆ

ปิเปตสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 250 μL ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 45 mL ปรับพีเอชของสารละลายให้มีค่าใกล้เคียงพีเอช 1, 2, 3, 5, 7 และ 9 โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดซัลฟิวริก ถ่ายสารละลายลงในขวดปรับปริมาตร 50.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.4.12 สารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 และ 5 mg/L ปริมาตร 10 mL

ปิเปตสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 μL ตามลำดับ ใส่สารละลายลงในขวดปรับปริมาตร 10.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.4.13 สารละลายผสมระหว่างสารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) และสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 10 mg/L ที่พีเอชต่าง ๆ

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 250 μL และสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 250 μL ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 45 mL ปรับพีเอชของสารละลายให้มีค่าใกล้เคียงพีเอช 5, 6 และ 7 โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายกรดซัลฟิวริก ใส่สารละลายลงในขวดปรับปริมาตร 50.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.4.14 สารละลายผสมระหว่างสารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^{+}) และสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 10 mg/L ปริมาตร 10 mL

ปิเปตสารละลายมาตรฐานไอออนเงิน (Ag^+) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 μL ตามลำดับ และปิเปตสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ความเข้มข้น 1,000 mg/L ปริมาตร 10, 20, 30, 40 และ 50 μL ตามลำดับ ใส่สารละลายลงในขวดปรับปริมาตร 10.00 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดกำหนดปริมาตร

2.5 วิธีการทดลอง

2.5.1 การดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA)

ชั่งอะมิโนโพรพิลซิลิกาประมาณ 2 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 250 mL เติมสารละลายกรดฮิวมิกความเข้มข้น 10 g/L ปริมาตร 60 mL เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 40 mL ปรับพีเอชให้อยู่ในช่วง 7.5-8.0 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ คนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นปั่นเหวี่ยงสารละลายด้วยเครื่องเซนทริฟิวจ์เป็นเวลา 5 นาที ล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน4-5 รอบ นำไปอบอุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ล้างตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์พีเอช 10 ทำให้แห้ง จะได้อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) [*14*] พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

2.5.2 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับไอออนเงินในระบบแบทช์

ชั่งอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 0.0050 ± 0.0005 g ใส่ในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด ปิเปตสารละลายไอออนเงิน (Ag^+) ความเข้มข้น 5 mg/L ที่พีเอช 3, 4, 5, 7 และ 9 ปริมาตร 10.00 mL ใส่หลอดทดลองที่บรรจุอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (เริ่มจับเวลาการดูดซับทันทีที่สารละลายสัมผัสกับตัวดูดซับ) โดยแต่ละพีเอชทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง ปิดฝา เขย่าสารละลายด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปั่นเหวี่ยงสารละลายด้วยเครื่องเซนทริฟิวจ์เป็นเวลา 3 นาที กรองสารละลายออกจากตัวดูดซับด้วยตัวกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.45 ไมครอน นำสารละลายที่ไม่ถูกดูดซับและสารละลายก่อนการดูดซับไปตรวจวัดปริมาณเงินด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) แล้วคำนวณหาปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) ที่ถูกดูดซับ เพื่อหาช่วงพีเอชที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีที่สุด

2.5.3 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์

ชั่งอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 0.0050 ± 0.0005 g ใส่ในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด ปิเปตสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินความเข้มข้น 5 mg/L ที่พีเอช 1, 3, 5 และ 7 ปริมาตร 10.00 mL ใส่หลอดทดลองที่บรรจุอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (เริ่มจับเวลาการดูดซับทันทีที่สารละลายสัมผัสกับตัวดูดซับ) โดยแต่ละพีเอชทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง

ปิดฝา เขย่าสารละลายด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปั่นเหวี่ยงสารละลายด้วยเครื่องเซนทริฟิวจ์เป็นเวลา 3 นาที กรองสารละลายออกจากตัวดูดซับด้วยตัวกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.45 ไมครอน นำสารละลายที่ไม่ถูกดูดซับและสารละลายก่อนการดูดซับไปตรวจวัดด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400 nm แล้วคำนวณหาปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินที่ถูกดูดซับ เพื่อหาช่วงพีเอชที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีที่สุด

2.5.4 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์

ชั่งอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 0.0050±0.0005 g ใส่ในหลอดทดลองพลาสติกที่มีฝาปิด ปิเปตสารละลายผสมระหว่างสารละลายไอออนเงิน (Ag^+) และสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ความเข้มข้น 10 mg/L ที่พีเอช 5, 6 และ 7 ปริมาตร 10.00 mL ใส่หลอดทดลองที่บรรจุอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (เริ่มจับเวลาการดูดซับทันทีที่สารละลายสัมผัสกับตัวดูดซับ) โดยแต่ละพีเอชทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง ปิดฝา เขย่าสารละลายด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นปั่นเหวี่ยงสารละลายด้วยเครื่องเซนทริฟิวจ์เป็นเวลา 3 นาที กรองสารละลายออกจากตัวดูดซับด้วยตัวกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.45 ไมครอน นำสารละลายหลังการดูดซับและสารละลายก่อนการดูดซับไปตรวจวัดปริมาณเงินทั้งหมดด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) และตรวจวัดปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400 nm คำนวณหาปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ที่ถูกดูดซับ เพื่อหาช่วงพีเอชที่มีประสิทธิภาพในการแยกไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0)

2.5.5 การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์

ปิเปตสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 5% ปริมาตร 5 mL ใส่ในตัวดูดซับที่ผ่านการดูดซับแล้วจากข้อ 2.5.4 ทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง ปิดฝา เขย่าสารละลายด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรองสารละลายออกจากตัวดูดซับด้วยตัวกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.45 ไมครอน นำสารละลายไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ที่เหลือในสารละลายและสารละลายก่อนการดูดซับไปวัดด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) และเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400 nm คำนวณหาปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ที่ถูกดูดซับ เพื่อหาประสิทธิภาพในการแยกไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0)

2.5.6 การบรรจุอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ลงในคอลัมน์ขนาดเล็ก

ตัดสายยางเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm ความยาว 4.6 cm ใส่สำลีขนาดพอประมาณ อุดปลายสายยางด้วยข้อต่อ บรรจุอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 0.0050±0.0005

g ลงในสายยาง ใส่สำลีขนาดพอประมาณอีกข้าง และอุดปลายสายยางด้วยข้อต่ออีกข้าง จะได้คอลัมน์ขนาดเล็ก ดังรูปที่ 2.1

รูปที่ 2.1 คอลัมน์ขนาดเล็ก

2.5.7 การหาอัตราการไหลของสารละลายผ่านเครื่องดูดจ่ายสารละลาย

เตรียมน้ำกลั่น 10 mL ใส่หลอดทดลอง ทดลองดูดสารละลาย จับเวลาที่ใช้ในการดูดน้ำกลั่น แล้วคำนวณหาอัตราการไหลในหน่วย mL/min เลือกอัตราการไหลที่มีค่าใกล้เคียง 1 mL/min

2.5.8 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบคอลัมน์

ปิเปตสารละลายผสมระหว่างสารละลายไอออนเงิน (Ag^+) และสารละลายอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินความเข้มข้น 10 mg/L ที่พีเอช 6 ปริมาตร 10.00 mL ใส่หลอดทดลอง ผ่านสารละลายเข้าสู่คอลัมน์ขนาดเล็กด้วยอัตราเร็ว 1 mL/min โดยใช้เครื่องดูดจ่ายสารละลาย นำสารละลายที่ได้และสารละลายก่อนการดูดซับไปวัดปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) และเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400 nm คำนวณหาปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ที่ไม่ถูกดูดซับ

2.5.9 การศึกษาผลของการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบคอลัมน์

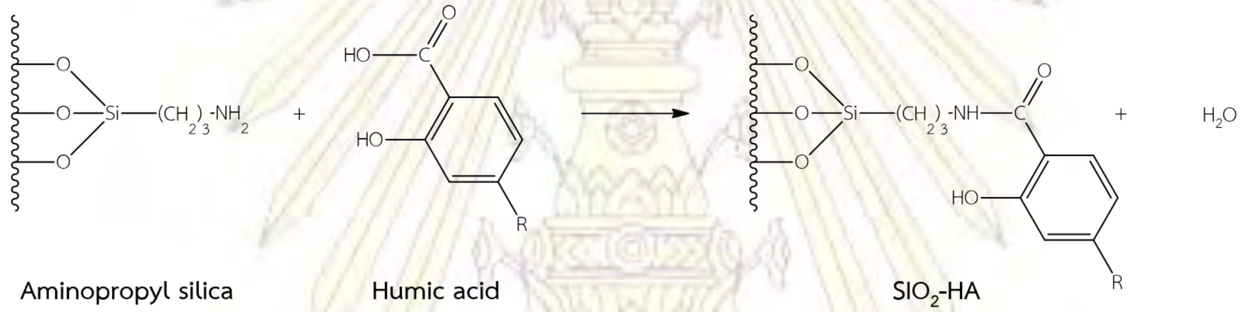
ปิเปตสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 5% ปริมาตร 5 mL ใส่หลอดทดลอง ผ่านสารละลายเข้าสู่คอลัมน์ขนาดเล็กที่ผ่านการดูดซับแล้วจากข้อ 2.5.8 ด้วยอัตราเร็ว 1 mL/min โดยใช้เครื่องดูดจ่ายสารละลาย นำสารละลายที่ได้ไปวัดปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) และเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 400 nm คำนวณหาปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ที่ถูกดูดซับ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก

การสังเคราะห์อะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) เกิดผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation reaction) โดยการเชื่อมกันระหว่างหมู่อะมิโน (amino group) ของอะมิโนโพรพิลซิลิกากับหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของกรดฮิวมิกเกิดเป็นพันธะเอไมด์ (amide) และมีการกำจัดน้ำออก (dehydration) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 กลไกการดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก

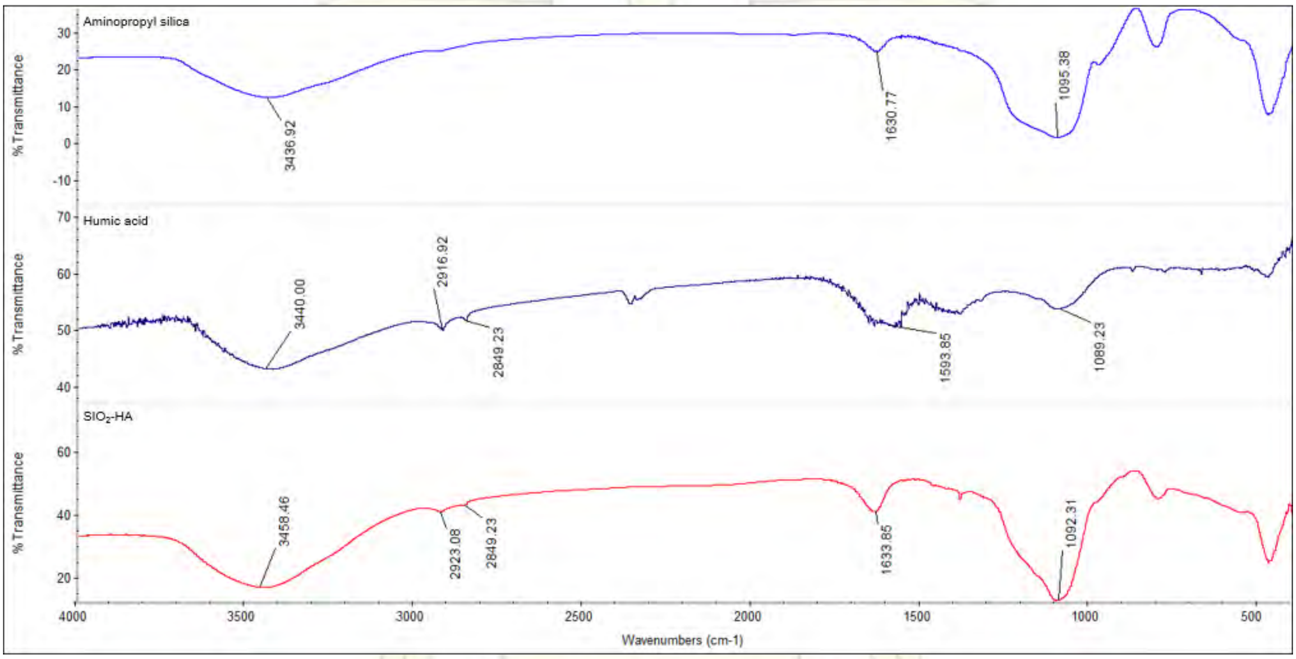
3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิกด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy และ Diffuse Reflectance UV-vis Spectroscopy

พิสูจน์เอกลักษณ์ของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy ได้ผลรูปที่ 3.2 ดังนี้

จากอินฟราเรดสเปกตรัมของอะมิโนโพรพิลซิลิกาพบพีกลักษณะกว้างของ N-H stretching และ O-H stretching ช่วง 3500-3100 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่อะมิโน (-NH_2) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อีกทั้งพบพีกของ NH_2 scissoring (1°-amines) ที่ตำแหน่ง 1630 cm^{-1} และพบพีกความเข้มสูงของ Si-O-Si ที่ตำแหน่ง 1095 cm^{-1}

จากอินฟราเรดสเปกตรัมของกรดฮิวมิก (humic acid) พบพีกลักษณะกว้างของ O-H stretching และ N-H stretching และ ที่ตำแหน่ง 3500-3100 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่อะมิโน (-NH_2) หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อีกทั้งพบพีกความเข้มอ่อนของ C-H stretching ที่ตำแหน่ง 2916 cm^{-1} และ 2849 cm^{-1} อีกทั้งพบพีก C=C stretching ของหมู่อะโรมาติกที่ตำแหน่ง 1593 cm^{-1}

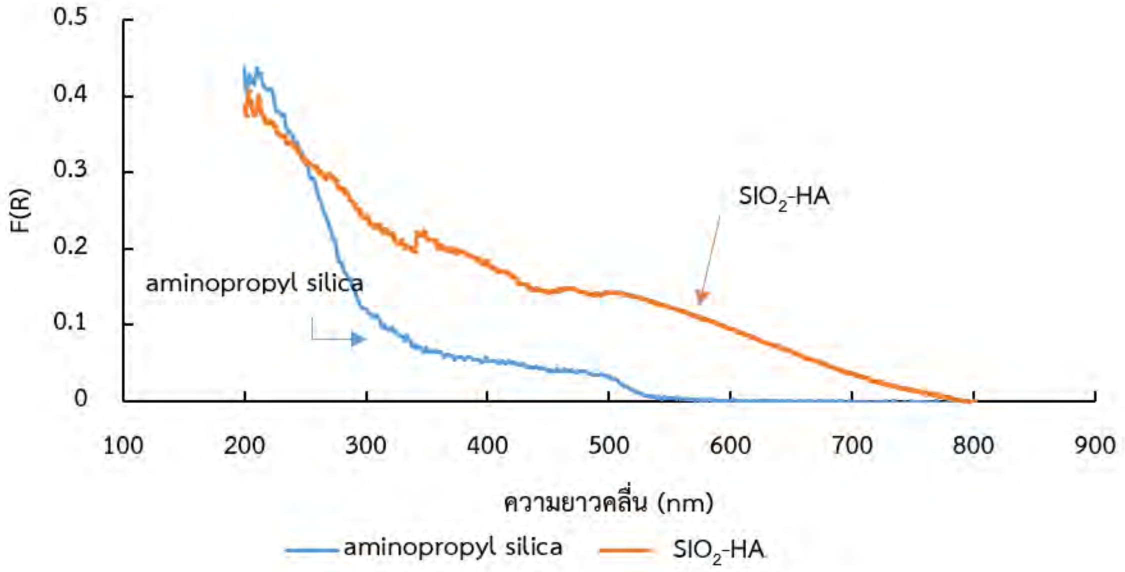
จากอินฟราเรดสเปกตรัมของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) พบพีก Si-O-Si ความเข้มสูงของซิลิกาที่ตำแหน่ง 1092 cm^{-1} อีกทั้งพบพีกความเข้มอ่อนของ C-H stretching ที่ตำแหน่ง 2923 cm^{-1} และ 2849 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบพีค C=O stretching จากหมู่เอไมด์และ C=C stretching ของหมู่อะโรมาติกที่ตำแหน่ง 1633 cm^{-1}



รูปที่ 3.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของอะมิโนโพรพิลซิลิกา (Aminopropyl silica), กรดฮิวมิก (Humic acid) และอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA)

นอกจากนี้พบว่าสีของอะมิโนโพรพิลซิลิกาเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA)

พิสูจน์เอกลักษณ์ของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ด้วยเทคนิค Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy (DR-UV-Vis) ได้สเปกตรัมดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 DR-UV-Vis สเปกตรัมของของอะมิโนโพรพิลซิลิกา (aminopropyl silica) และอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA)

จาก DR-UV-Vis สเปกตรัมของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) พบพีกลักษณะลาดลงมาเป็นเนินในช่วง 250-270 nm ซึ่งเป็นค่าการสะท้อนแสงที่เกิดจากการซ้อนทับกันของหมู่อะโรมาติกที่มีอิทธิพลจากหมู่ออกโซโครม เช่น หมู่อะมิโน ($-NH_2$) หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คีโตน (-C=O) ในขณะที่ DR-UV-Vis สเปกตรัมของอะมิโนโพรพิลซิลิกาพบว่ามีค่าการสะท้อนแสงน้อยกว่า เนื่องจากมีการซ้อนทับกันของหมู่อะมิโน ($-NH_2$) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) น้อยกว่า

3.3 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยระบบแบทช์

การศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การสกัด (% Extraction) สามารถคำนวณได้ดังนี้

เปอร์เซ็นต์การสกัด (% Extraction) = $\frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$

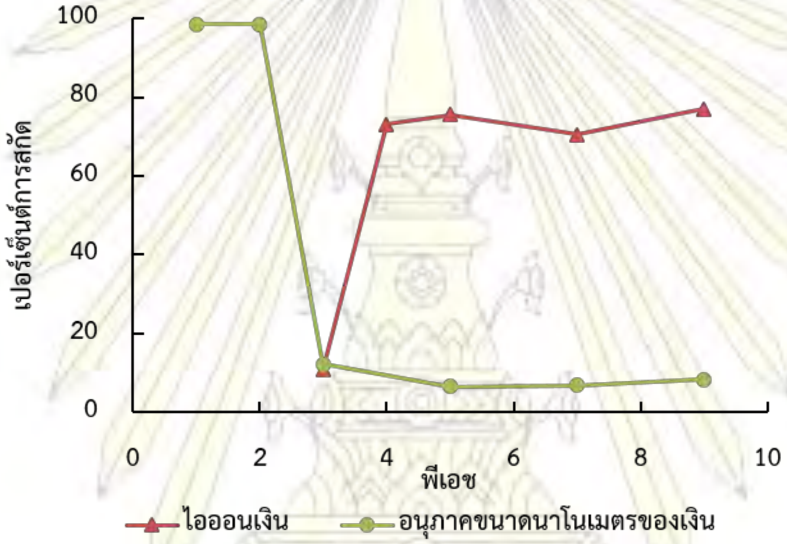
เมื่อ n_i คือ ปริมาณโลหะก่อนการสกัด (mg)

n_f คือ ปริมาณโลหะหลังการสกัด (mg)

จากการทดลองศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับไอออนเงินความเข้มข้น 5 mg/L ที่พีเอช 3, 4, 5, 7 และ 9 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และผลของค่าพีเอชต่อการดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินความเข้มข้น 5 mg/L ที่พีเอช 1,

2, 3, 5, 7 และ 9 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในระบบแบทช์ ได้ผลดังรูปที่ 3.1 พบว่าค่าพีเอชมีผลต่อการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน

การทดลองนี้ใช้เวลาในการดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินเท่ากับ 1 ชั่วโมง (น้อยกว่าเวลาในการดูดซับไอออนเงิน) เนื่องจากพบว่าอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นไอออนเงินได้ โดยสังเกตจากสีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองของอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินเป็นสารละลายใสไม่มีสีของไอออนเงินเมื่อเวลาผ่านไปมากกว่า 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเงิน
และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินที่พีเอชต่าง ๆ ในระบบแบทช์

การดูดซับไอออนเงิน

จากรูปที่ 3.1 พบว่าที่พีเอช 3 มีประสิทธิภาพในการสกัดไอออนเงินต่ำ เนื่องจากในภาวะกรดสูง หมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) ที่อยู่บนผิวอะมิโนโพรพิลซิลิกาไม่สามารถแตกตัว ทำให้ไอออนเงินไม่เกิดอันตรกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) จึงไม่เกิดการดูดซับ ในขณะที่พีเอชสูงขึ้นในช่วงพีเอช 4-7 มีประสิทธิภาพในการสกัดเพิ่มขึ้น เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) สามารถแตกตัวให้โปรตอน (H^+) อยู่ในรูปดีโปรโตเนต (deprotonated form) เกิดเป็นคาร์บอกซิเลต ($-COO^-$) โดยเกิดแรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic interaction) กับไอออนเงิน (Ag^+) ได้ดี แต่ที่พีเอชสูงกว่า 8 พบว่าสารละลายไอออนเงินจะเกิดตะกอนซิลเวอร์ไฮดรอกไซด์ โดยเกิดจากปฏิกิริยาดังนี้ [*28*]

$$Ag^+{\bullet}H_2O + H_2O \longrightarrow AgOH + H_3O^+$$

จากเหตุผลที่กล่าวข้างต้นจะพบว่าที่พีเอช 9 ไม่สามารถวัดประสิทธิภาพในการสกัดไอออนเงินได้ เนื่องจากการตกตะกอนของไอออนเงินไปเป็นซิลเวอร์ไฮดรอกไซด์

การดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน

จากรูปที่ 3.1 พบว่าที่พีเอช 1 และ 2 มีเปอร์เซ็นต์การสกัดสูง เนื่องจากที่พีเอชต่ำ ๆ อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินสามารถกระจายตัวบนอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) แบบพอลิดิสเพอร์ส (polydisperse) [*25*] และเมื่ออนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินสัมผัสกับอากาศจะทำให้อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินถูกออกซิไดซ์เป็นไอออนเงินได้ดังนี้

$$2Ag_{(s)} + 1/2O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2Ag^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

เมื่อตรวจวัดปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายด้วยเทคนิค UV-Visible spectrophotometry จะเห็นได้ว่าถ้าอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินถูกออกซิไดซ์เป็นไอออนเงิน จะตรวจวัดอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินไม่พบ ซึ่งกล่าวอีกนัยได้ว่าอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินหายไปจากสารละลาย

นอกจากนี้เมื่ออนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินทำปฏิกิริยากับกรดฮิวมิกจะปลดปล่อยไอออนเงินออกจากผิวเช่นกัน [*25*] ดังนั้นที่พีเอชต่ำ ๆ จะมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินสูง ในขณะที่พีเอชสูงขึ้นพบว่าประสิทธิภาพในการสกัดน้อยมาก เนื่องจากช่วงพีเอชระหว่าง 3 ถึง 7 อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจะมีการกระจายตัวบนอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) แบบโมโนดิสเพอร์ส (monodisperse) [*25*] ทำให้เปอร์เซ็นต์การสกัดต่ำประมาณ 6-8 เปอร์เซ็นต์ และไม่เกิดการออกซิไดซ์จากอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินเป็นไอออนเงิน ซึ่งตรวจวัดอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายหลังสกัดได้ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer

3.4 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายผสมด้วยระบบแบทช์

จากรูปที่ 3.1 ผู้วิจัยเลือกพีเอช 5, 6 และ 7 ในการแยกไอออนเงิน (Ag^+) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^0) ออกจากสารละลายผสมของไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน เนื่องจากพีเอชดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการสกัดไอออนเงินสูง และประสิทธิภาพในการสกัดอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินต่ำ

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การสกัด สามารถทำได้โดยการหาปริมาณเงินทั้งหมดในสารละลายโดยใช้เทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) และหาปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยเทคนิค UV-Visible spectrophotometry และเมื่อหาผลต่างระหว่างปริมาณเงินทั้งหมดและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจะได้ปริมาณไอออนเงิน ดังสมการ 3.1

Ag^+ amount = total Ag (determined by ICP-OES) – Ag^0 (determined by UV-Vis) (3.1)

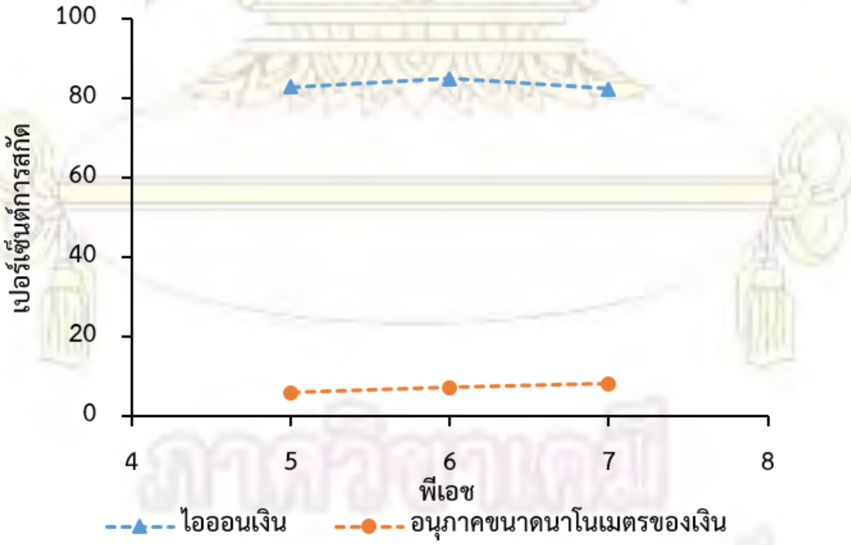
ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปริมาณเงินที่ถูกดูดซับสามารถคำนวณได้จากการนำปริมาณเงินก่อนการสกัดลบด้วยปริมาณเงินหลังการสกัดที่อยู่ในสารละลายเงินซึ่งไม่ถูกดูดซับ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปริมาณเงินแต่ละรูปแบบก่อนการสกัด และหลังการสกัดด้วยระบบแบทช์

ลำดับเวลาที่ตรวจวัด		ปริมาณเงิน (mg)	พีเอช 5	พีเอช 6	พีเอช 7
ก่อนการสกัด		เงินทั้งหมด (mg)	0.0914	0.0929	0.0960
		อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (mg)	0.0571	0.0646	0.0599
		ไอออนเงิน (mg)	0.0343	0.0283	0.0361
หลังการสกัด	ในสารละลาย	เงินทั้งหมด (mg)	0.0596	0.0642	0.0613
		อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (mg)	0.0538	0.0600	0.0549
		ไอออนเงิน (mg)	0.00587	0.00421	0.00633
	ในสารละลายที่ใช้ชะตัวดูดซับ	เงินทั้งหมด (mg)	0.0318	0.0287	0.0347
		อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (mg)	0.00337	0.00468	0.00494
		ไอออนเงิน (mg)	0.0284	0.0240	0.0298

หลังจากนั้นนำปริมาณเงินที่ดูดซับมาคำนวณหาประสิทธิภาพในการสกัดได้โดยการหาเปอร์เซ็นต์การสกัด (% Extraction)



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเงิน
และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบแบทช์

จากรูปที่ 3.2 พบว่าสามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินออกจากกันได้ด้วยอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) โดยสามารถดูดซับไอออนเงินได้ดีมากในช่วงพีเอช 5, 6 และ 7 ในขณะที่อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินถูกดูดซับบน SiO_2-HA ได้น้อยมาก

3.5 การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยระบบแบทช์

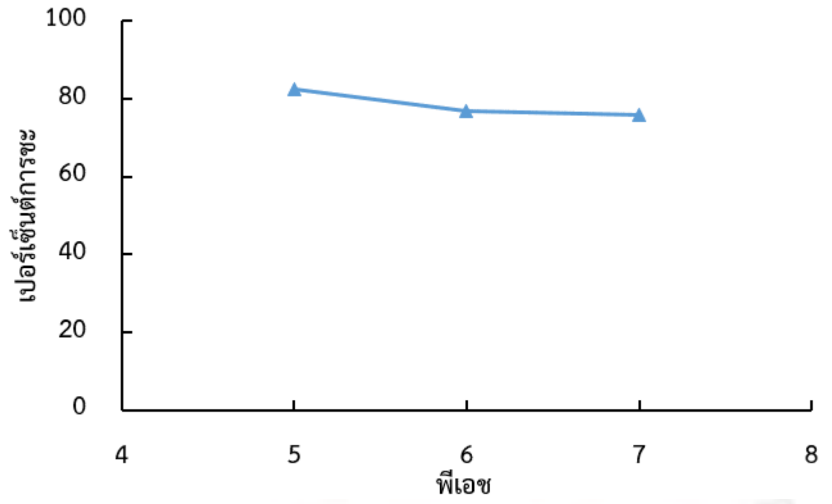
ผู้วิจัยเลือกใช้สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 5% v/v เป็นตัวชะ เนื่องจากกรดไนตริกเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงเมื่อเทียบกับกรดซัลฟิวริก อีกทั้งไม่ตกตะกอนเหมือนกับกรดไฮโดรคลอริก และเลือกใช้สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น ไม่มาก ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้งาน โดยการทดลองนี้ใช้สารละลายกรดไนตริกปริมาตรเพียง 5 mL เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration)

การศึกษาประสิทธิภาพของตัวชะสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การชะ (% Elution) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การชะ (\% Elution)} = \frac{n_e}{n_i} \times 100$$

เมื่อ n_i คือ ปริมาณโลหะก่อนการชะ (mg)

n_e คือ ปริมาณโลหะหลังการชะ (mg)



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การชะของไอออนเงินจากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบแบทช์

การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบแบทช์ โดยใช้สารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 5% v/v ปริมาตร 5 mL จากรูปที่ 3.3 พบว่าสารละลายกรดไนตริกสามารถชะไอออนเงินออกจากตัวดูด

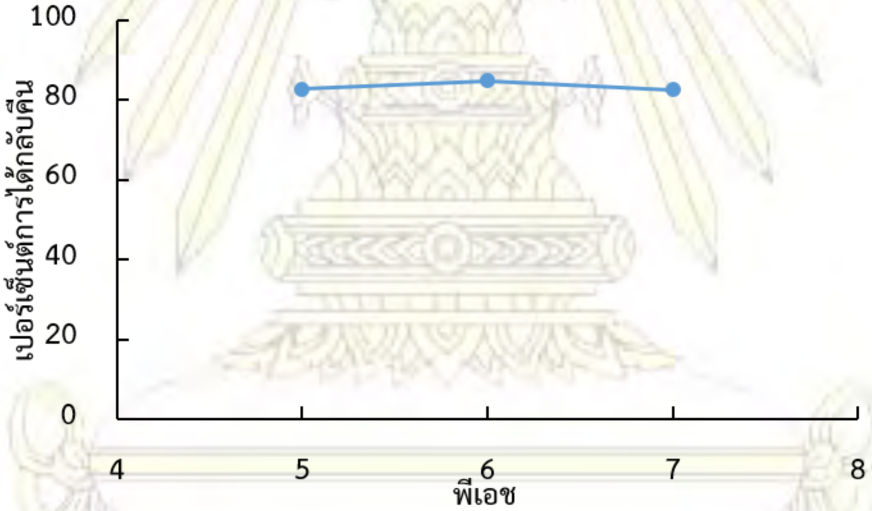
ซับได้ดี มีเปอร์เซ็นต์การชะมากกว่า 80% สารละลายกรดไนตริกสามารถทำลายการยึดเหนี่ยวกันด้วยไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic interaction) ระหว่างลิแกนด์กับไอออนเงินได้ดี เนื่องจากโปรตอนในสารละลายกรดไนตริกจะโปรโตเนตไปยังหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่ฟีนอลเลต และชะไอออนเงินออกจาก SiO_2-HA ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การชะสูง ผู้วิจัยตรวจวัดไม่พบอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินหลังการชะ โดยดูจากค่าการดูดกลืนแสงซึ่งมีค่าน้อยกว่า 0.003 AU ดังนั้นผู้วิจัยจึงไม่แสดงผลการชะอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน

การศึกษาการได้กลับคืนของเงินหลังการชะสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน (% Recovery) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน (\% Recovery)} = \frac{n_e}{n_b} \times 100$$

เมื่อ n_b คือ ปริมาณไอออนเงินเริ่มต้นทางทฤษฎี (mg)

n_e คือ ปริมาณไอออนเงินหลังชะ (mg)



รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของไอออนเงิน
จากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบแบทช์

จากผลการทดลองจากข้อ 3.4 พบว่ามีเพียงไอออนเงินเท่านั้นที่อยู่ในอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก เมื่อคำนวณหาประสิทธภาพการได้กลับคืนพบว่ามีเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน 82.5-84.8 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งอยู่ช่วงที่ยอมรับได้

3.6 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายผสมด้วยระบบคอลัมน์

จากการศึกษาผลของค่าพีเอชต่อการแยกไอออนเงิน (Ag^{+}) และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (Ag^{0}) ความเข้มข้นอย่างละ 5 mg/L ที่พีเอช 5, 6 และ 7 โดยผ่านสารละลายเข้าสู่คอลัมน์ขนาดเล็กด้วยอัตราเร็ว 1 mL/min

โดยคำนวณการสกัดเงินแต่ละรูปแบบได้เช่นเดียวกับข้อ 3.4 จะได้ผลดังตารางที่ 3.2

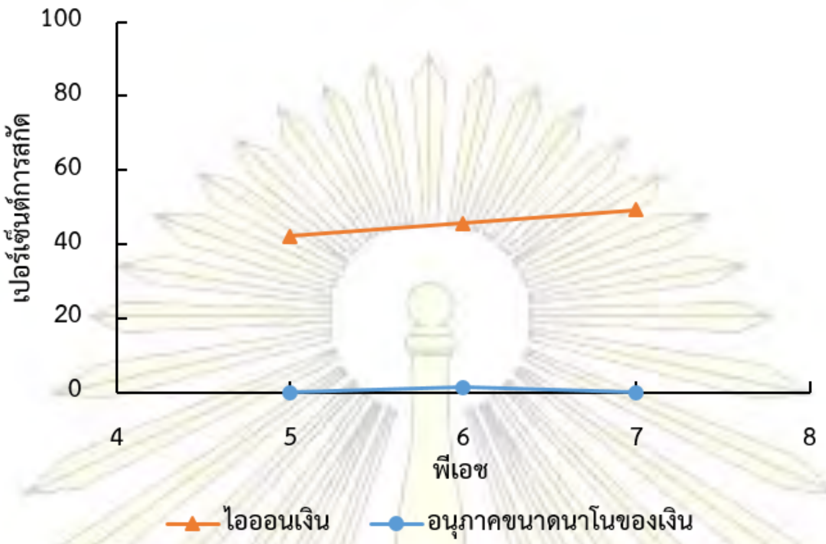
ตารางที่ 3.2 ปริมาณเงินแต่ละรูปแบบก่อนการสกัด และหลังการสกัด ด้วยระบบคอลัมน์

<table>
<tr><td colspan="2">ลำดับเวลาที่ตรวจวัด</td><td>ปริมาณเงิน (mg)</td><td>พีเอช 5</td><td>พีเอช 6</td><td>พีเอช 7</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">ก่อนการสกัด</td><td>เงิน (mg)</td><td>0.0869</td><td>0.0910</td><td>0.0968</td></tr>
<tr><td>อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (mg)</td><td>0.0366</td><td>0.0372</td><td>0.0429</td></tr>
<tr><td>ไอออนเงิน (mg)</td><td>0.0503</td><td>0.0538</td><td>0.0539</td></tr>
<tr><td rowspan="6">หลังการสกัด</td><td rowspan="3">ในสารละลาย</td><td>เงิน (mg)</td><td>0.0714</td><td>0.0740</td><td>0.0756</td></tr>
<tr><td>อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (mg)</td><td>0.0513</td><td>0.0530</td><td>0.0546</td></tr>
<tr><td>ไอออนเงิน (mg)</td><td>0.0201</td><td>0.0210</td><td>0.0211</td></tr>
<tr><td rowspan="3">ในสารละลายที่ใช้ชะตัวดูดซับ</td><td>เงิน (mg)</td><td>0.0154</td><td>0.0170</td><td>0.0211</td></tr>
<tr><td>อนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน (mg)</td><td>N.D.</td><td>0.000750</td><td>N.D.</td></tr>
<tr><td>ไอออนเงิน (mg)</td><td>0.0154</td><td>0.0162</td><td>0.0211</td></tr>
</table>

N.D. = ตรวจไม่พบ (non detectable)

จากตารางที่ 3.2 ไม่สามารถตรวจพบปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายที่ใช้ชะ แสดงว่าอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ไม่ดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดไอออนเงิน
และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบคอลัมน์

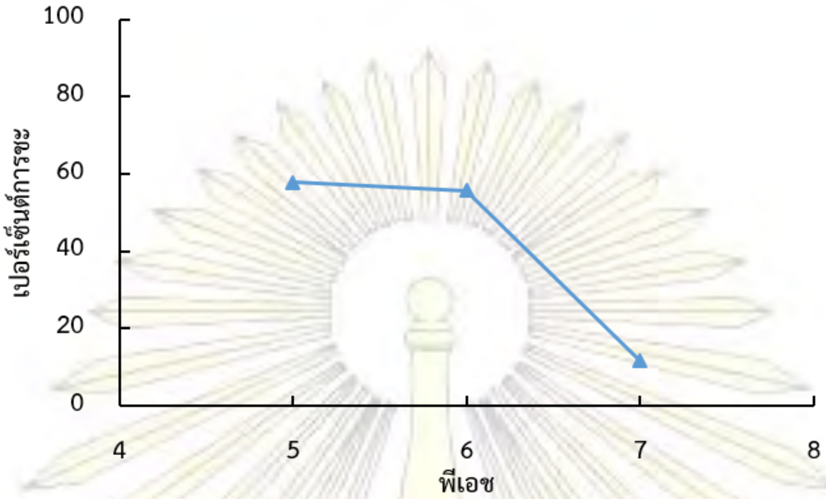
จากรูปที่ 3.5 พบว่าสามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินออกจากกันได้ด้วยอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) โดยไอออนเงินจะดูดซับบนอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก และอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจะไหลออกมา ซึ่งสามารถตรวจวัดปริมาณอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินได้โดยเทคนิค UV-Visible spectrophotometry

เมื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสกัดพบว่าสามารถสกัดไอออนเงินได้เพียง 40-50 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าการสกัดด้วยระบบคอลัมน์มีประสิทธิภาพน้อยกว่าการสกัดด้วยระบบแบทช์ เพราะในระบบคอลัมน์เวลาที่สารละลายสัมผัสกับตัวดูดซับน้อย (ประมาณ 10 นาที) และอัตราเร็วการดูดซับต่ำ เมื่อเทียบกับระบบแบทช์ที่ใช้เวลาในการดูดซับเท่ากับ 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยลดอัตราการไหลของสารละลายในการสกัดให้ช้าลง หรือเพิ่มปริมาณอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ในคอลัมน์ให้มากขึ้น

นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์การสกัดอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินต่ำมากหรือไม่ดูดซับเลย จึงเป็นข้อดีที่สามารถแยกไอออนเงินออกจากอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินอย่างสมบูรณ์ด้วยระบบคอลัมน์

3.7 การศึกษาการชะไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยระบบคอลัมน์

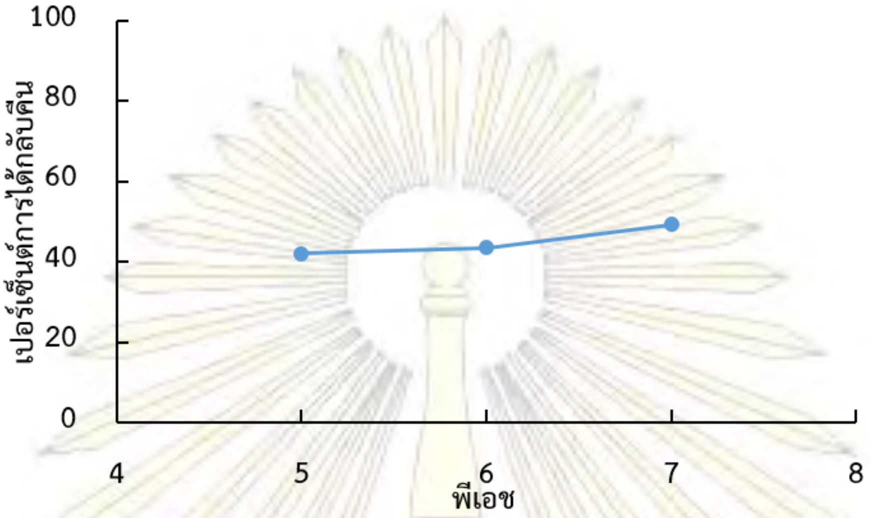
เมื่อชะสารละลายด้วยกรดไนตริก 5 mL แล้วนำสารละลายไปวัดด้วยเทคนิค ICP-OES และ UV-Visible spectrophotometry โดยประสิทธิภาพการชะไอออนเงินสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การชะ เช่นเดียวกับการคำนวณในข้อที่ 3.5 และได้ผลดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การชะไอออนเงิน
จากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบคอลัมน์

เมื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสกัดจะไม่พบอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน และพบว่าสามารถสกัดไอออนเงินได้เพียง 60 เปอร์เซ็นต์ เพราะเวลาที่กรดไนตริกสัมผัสกับอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิกน้อย (ประมาณ 5 นาที) อย่างไรก็ตามสามารถแก้ไขได้โดยลดอัตราการไหลของสารละลายกรดไนตริกให้ช้าลง หรือหยุดการไหลของกรดไนตริกชั่วคราวเพื่อให้กรดไนตริกสัมผัสกับตัวดูดซับในคอลัมน์ได้นานขึ้น

ที่พีเอช 7 พบว่าประสิทธิภาพในการชะต่ำมากเนื่องจากเกิดความผิดพลาดของการทดลอง โดยสายดูดสารละลายเข้าเครื่อง ICP-OES หลุดระหว่างการทดลอง



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของไอออนเงิน จากสารละลายผสมที่พีเอชต่าง ๆ ด้วยระบบคอลัมน์

การศึกษาการได้กลับคืนของเงินหลังการชะสามารถคำนวณได้จากเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน (% Recovery) สามารถคำนวณได้ตามข้อ 3.5 จากรูปที่ 3.7 พบว่าเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนของไอออนเงินในระบบคอลัมน์มีค่ามากกว่า 40-50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าระบบแบทช์

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4
สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ดัดแปรผิวของอะมิโนโพรพิลซิลิกาด้วยกรดฮิวมิก และพัฒนาวิธีการสกัดไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในสารละลายด้วยอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) และตรวจวัดปริมาณเงินด้วยเทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) และเทคนิค UV-Visible spectrophotometry

ภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการสกัดด้วยระบบแบทช์คือ พีเอช 5-7 และพบว่าอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) มีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินได้ดีกว่าอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน โดยสามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินออกจากกันได้ ในขั้นต่อมาศึกษาการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจากสารละลายผสมของไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน ที่ความเข้มข้นรวม 10 mg/L พบว่าสามารถสกัดไอออนเงินได้ 82-85 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งสามารถชะไอออนเงินออกจากตัวดูดซับได้ 76-82 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าวิธีนี้สามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินออกจากกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การศึกษาการสกัดไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินในระบบคอลัมน์ที่พีเอช 5-7 อัตราเร็ว 1 mL/min จากสารละลายผสมของไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินที่ความเข้มข้นรวม 10 mg/L พบว่าสามารถสกัดไอออนเงินได้ 40-50 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งสามารถชะไอออนเงินออกจากตัวดูดซับได้สูงสุด 58 เปอร์เซ็นต์ จะพบว่าอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA) ไม่ดูดซับอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินเลย จึงกล่าวได้ว่าการสกัดด้วยระบบคอลัมน์สามารถแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินออกจากกันได้ แต่ประสิทธิภาพในการแยกยังไม่ดีเท่าที่ควร จึงต้องการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการแยกเพิ่มเติม อย่างไรก็ตามวิธีที่เสนอนี้เป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อนและสามารถเตรียมคอลัมน์ได้เองจากอุปกรณ์ทั่ว ๆ ไป

4.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับการสกัดไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิกควรมีการศึกษาเพิ่มเติมดังนี้

1. ศึกษาผลของอัตราเร็วในการดูดซับไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินด้วยอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก (SiO_2-HA)
2. ศึกษาระดับความเข้มข้นต่ำสุดและสูงสุดที่สามารถแยกเงินได้
3. ศึกษาการแยกไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงินจากตัวอย่างจริง

4. ศึกษาผลรบกวนของไอออนจากโลหะชนิดอื่น ๆ ที่มีผลต่อการสกัดไอออนเงินและอนุภาคขนาดนาโนเมตรของเงิน
5. ศึกษาประสิทธิภาพของอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก ในการนำกลับมาใช้ใหม่
6. ศึกษาปริมาณอะมิโนโพรพิลซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยกรดฮิวมิก ที่สามารถสกัดได้มากที่สุด และเหมาะสมที่สุด

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Grumezescu, A. Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Elsevier: Massachusetts, 1st Edition, 2016.

2. Behbahani, M.; Najafi, F.; Amini, M. M.; Sadeghi, O.; Bagheri, A.; Hassanlou, P. G. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold(III), palladium(II), copper(II) and silver(I). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 2248-2255.

3. Piao, M. J.; Kang, K. A.; Lee, I. K.; Kim, H. S.; Kim, S.; Choi, J. Y.; Choi, J.; Hyun, J. W. Silver nanoparticles induce oxidative cell damage in human liver cells through inhibition of reduced glutathione and induction of mitochondria-involved apoptosis. *Toxicology Letters* **2011,** *201*, 92-100.

4. López-García, I.; Vicente-Martínez, Y.; Hernández-Córdoba, M. Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2014,** *101*, 93-97.

5. Hashimoto, Y.; Takeuchi, S.; Mitsunobu, S.; Ok, Y. S. Chemical speciation of silver (Ag) in soils under aerobic and anaerobic conditions: Ag nanoparticles vs. ionic Ag. *Journal of Hazardous Materials,* DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.001. Published Online: September 3, 2015

6. Duran, N.; Duran, M.; de Jesus, M. B.; Seabra, A. B.; Favaro, W. J.; Nakazato, G. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology and Medicine* **2016,** *12*, 789-799.

7 Mwilu, S. K.; Siska, E.; Baig, R. B.; Varma, R. S.; Heithmar, E.; Rogers, K. R. Separation and measurement of silver nanoparticles and silver ions using magnetic particles. *Science of the Total Environment* **2014,** *472*, 316-323.

8. Ebrahimzadeh, H.; Shekari, N.; Tavassoli, N.; Amini, M. M.; Adineh, M.; Sadeghi, O. Extraction of trace amounts of silver on various amino-functionalized nanoporous silicas in real samples. *Microchimica Acta* **2010,** *170*, 171-178.

9. Conde-Gonzalez, J. E.; Pena-Mendez, E. M.; Rybakova, S.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Havel, J. Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1). *Chemosphere* **2016,** *150*, 659-666.

10. Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews* **2012,** *112*, 869-932.

11. Erdem, A.; Shahwan, T.; Çağır, A.; Eroğlu, A. E. Synthesis of aminopropyl triethoxysilane-functionalized silica and its application in speciation studies of vanadium(IV) and vanadium(V). *Chemical Engineering Journal* **2011,** *174*, 76-85.

12. Luo, D.; Yu, Q. W.; Yin, H. R.; Feng, Y. Q. Humic acid-bonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo[a]pyrene in edible oils. *Analytica Chimica Acta* **2007,** *588*, 261-267.

13. Stathi, P.; Deligiannakis, Y. Humic acid-inspired hybrid materials as heavy metal absorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010,** *351*, 239-247.

14. Imyim, A.; Thanacharuphamorn, C.; Saithongdee, A.; Unob, F.; Ruangpornvisuti, V. Simultaneous removal of Ag(I), Cd(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) from wastewater using humic acid-coated aminopropyl silica gel. *Desalination and Water Treatment*. DOI: 10.1080/19443994.2015.1085445. Published Online: September 4, 2015

15. Emsley, J. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, Oxford University Press, New York, 2nd Edition, 2011.

16. Xiu, Z.; Zhang, Q.; Puppala, H.; Colvin, V.; Alvarez, P. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles. *Nano Letters* **2012**, *12*, 4271–4275.

17. Kengtrong, B. N. Metal oxide nanoparticles: Mechanism of toxicity and health impact. *Journal of Medical Technologist Association of Thailand*. **2014**, *42*, 5020-5030

18. Stevenson, F. J. Humus Chemistry: Genesis Composition Reactions, 2nd ed.; Wiley : New York, 1994.

19. Kim, H. T. Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies, 2nd ed. ;CRC Press: Boca raton, 2014

20. Pagliaro, M. Silica-based Materials for Advanced Chemical Applications. Royal Society of Chemistry; 2009.

21. Zwir-Ferenc, A.; Biziuk, M. Solid Phase Extraction Technique - Trends, Opportunities and Applications, *Polish Journal of Environmental Studies* **2006**, *15*, 677-690

22. Worch, E. Adsorption Technology in Water Treatment, 1st ed.; Degruyter: Dresden, 2012

23. Bradl, H. B. Heavy Metals in the Environment. Elsevier Academic Press, Inc.: New York, 2005.

24. Gatselou, V. A.; Giokas, D. L.; Vlessidis, A. G. Determination of dissolved organic matter based on UV-light induced reduction of ionic silver to metallic nanoparticles by humic and fulvic acids. *Analytica Chimica Acta* **2014,** *812*, 121-128.

25. Manoharan, V.; Ravindran, A.; Anjali, C. H. Mechanistic insights into interaction of humic acid with silver nanoparticles. *Cell Biochemistry and Biophysics* **2014,** *68*, 127-31.

26. Ritter, S. Hard and Soft Acids and Bases. Journal of the American Chemical Society [online] 2013, 81, 50.
http://pubs.acs.org/cen/science/8107/8107sci2.html

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวทิพย์วิภา จักรเจริญทรัพย์ เกิดเมื่อวันที่ 21 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนมัธยมสาธิตมหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 45 ถนนตากสิน 22 แขวงบุคคโล เขตธนบุรี กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10600 อีเมล thipwipa.kook@gmail.com

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย