

การศึกษาตัวดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และพาราควอต
A study of adsorbents for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid
and paraquat

โดย
นางสาวสิรินดา หอมทอง

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

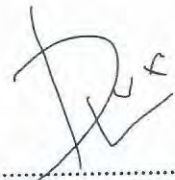
โครงการ การศึกษาตัวดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และพาราควอต
โดย นางสาวสิรินดา หอมทอง


ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพ็ชรณิข | ประธานกรรมการ |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ | กรรมการ |
| 3. อาจารย์ ดร.ลักขณา ตูบาส | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(อาจารย์ ดร.ลักขณา ตูบาส)
อาจารย์ที่ปรึกษา


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่ 10 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2563

Project Title A study of adsorbents for 2,4- dichlorophenoxyacetic acid and paraquat

Student Name Miss Sirinda Homthong Student ID 5733073323

Advisor Name Luxsana Dubas, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

2,4-dichlorophenoxyacetic acid and paraquat are the herbicides widely used and their residues in the environment were found. In the analysis of these two substances, the pre-concentration step is necessary. Solid adsorbents are the most effective preconcentration method for both herbicides. For adsorbent of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, the molecularly imprinted polymer (MIP) prepared from chitosan and glutaraldehyde was studied. The mole ratio of chitosan, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and glutaraldehyde used in this study are 1×10^{-7} :1:104, 1×10^{-7} :1:156, 1×10^{-7} :1:52 and 1×10^{-7} :1:78. Unfortunately, these ratios are not suitable because they gave the same adsorption efficiency as non-molecularly imprinted polymers (NIP). Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) was used in this study as the paraquat adsorbent. To enhance the adsorption efficiency of this material, the Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) was activated using H_3PO_4 , HCl and KOH. By measuring the paraquat content in the filtrate, paraquat was not found in the filtrate after 24 hour of soaking MNP-c in both 1 and 10 M NaOH. This observation might be that the MNP-c activated by KOH could completely adsorb paraquat or paraquat underwent the hydrolysis reaction. The stability of paraquat in the basic condition was also investigated. It was found that within 1 hour the solutions with a pH above 9 did not cause the decomposition of paraquat.

Keywords : 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and paraquat

กิตติกรรมประกาศ

ในการจัดทำโครงการนี้ ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.ลักขณา ดุบาส ที่ให้คำแนะนำในการทำวิจัย ช่วยให้แนวคิดและความรู้เพิ่มเติมหลายประการ และให้ความช่วยเหลือในช่วงที่ยากลำบาก ขอขอบคุณพี่แลป ในที่ปรึกษาของอาจารย์ และจากห้องปฏิบัติการในชั้น 12 อาคารมหามกุฏ ที่คอยให้การช่วยเหลือ แนะนำ และให้การฝึกอบรมการใช้เครื่องมือตรวจวัดเช่น UV-vis spectrometer และ ATR-FTIR spectrometer ให้ใช้งานได้ถูกวิธี และขอขอบพระคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มีส่วนในการทดสอบนิสิตก่อนจบการศึกษา ที่ต้องทุ่มเท ความรู้ความสามารถให้ ผ่านพ้นด้วยดี นับเป็นความภูมิใจที่จะติดตัวผู้วิจัยตลอดไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
บทที่ 2 การทดลอง	10
2.1 รายการอุปกรณ์เครื่องมือ/เครื่องแก้วที่ใช้	10
2.2 รายการสารเคมี	10
2.3 วิธีการทดลอง	11
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และศึกษาพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP) สำหรับดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid	
2.3.1 การเตรียมสารละลาย	11
2.3.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP)	
a) การเตรียมพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP)	11
b) ผลของอัตราส่วนปริมาณ glutaraldehyde ต่อการเกิดพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล	12
2.3.3 ศึกษาการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล	12
ตอนที่ 2 ศึกษาผลของการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดและเบสในตัวดูดซับ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ที่มีต่อการดูดซับ paraquat	
2.3.4 การเตรียมสารละลาย	12
2.3.5 ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ paraquat ของ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c)	13
2.3.6 ศึกษาผลของความเป็นเบสต่อการสลายตัวของ paraquat	13

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	14
ตอนที่1 การสังเคราะห์และศึกษาพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP) สำหรับดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid	
3.1 การเตรียมพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP)	14
3.2 ผลของอัตราส่วนปริมาณ glutaraldehyde ต่อการเกิดพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล	16
3.3 ศึกษาการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล	17
ตอนที่2 ศึกษาผลของการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดและเบสในตัวดูดซับ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ที่มีต่อการดูดซับ paraquat	
3.4 ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ paraquat ของ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c)	19
3.5 ศึกษาผลของความเป็นเบสต่อการสลายตัวของ paraquat	21
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	22
เอกสารอ้างอิง	23
ประวัติผู้วิจัย	26

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 รายการสารเคมีที่ใช้และมวลโมเลกุลของสาร	10

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ 2,4- dichlorophenoxyacetic acid	3
รูปที่ 1.2 โครงสร้างโมเลกุลของ Protonated chitosan	4
รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง protonated chitosan และ 2,4- dichlorophenoxyacetic acid	4
รูปที่ 1.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP)	5
รูปที่ 1.5 การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล L-glutamic acid เป็นแม่แบบ	5
รูปที่ 1.6 โครงสร้างของ paraquat	6
รูปที่ 1.7 การเตรียม 1,3-benzoxazine monomer และ Polybenzoxazine	6
รูปที่ 1.8 โครงสร้างทางเคมีของ polybenzoxazine	7
รูปที่ 1.9 พื้นผิวของ Polybenzoxazine Based Nitrogen-Doped ที่ใช้ KOH กระตุ้น ณ อุณหภูมิต่างๆ (a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C	8
รูปที่ 1.10 พื้นผิวของ Filtrasorb ที่ใช้ HCl กระตุ้น ที่อุณหภูมิ 60°C (a) ก่อนกระตุ้น (b) หลังกระตุ้น	9
รูปที่ 3.1 ลักษณะทางกายของ พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP)14	
รูปที่ 3.2 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงช่วง 250-800 นาโนเมตร ของสารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ สารละลาย HCl ที่ใช้ล้างแม่แบบครั้งที่ 1-4	15
รูปที่ 3.3 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงช่วง 250-800 นาโนเมตร ของสารละลาย HCl ที่ใช้ล้างพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (NIP)	15
รูปที่ 3.4 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงช่วง 250-800 นาโนเมตร ในสารละลาย HCl ที่ใช้ล้างครั้งที่ 4 ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Glutaraldehyde ระหว่าง 1:156 ถึง 1:52 และ พอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (NIP)	16
รูปที่ 3.5 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วง 200-700 นาโนเมตร ของสารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 0.10 มิลลิตร และ สารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่เหลือจากการดูดซับด้วยพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลและพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล	17
รูปที่ 3.6 ลักษณะทางกายภาพ ของ carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ที่นำมาใช้ดูดซับพาราควอตในงานวิจัยนี้	18
รูปที่ 3.7 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 200-800 นาโนเมตรของสารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 10.0 มิลลิตร และ สารละลาย paraquat หลังถูกดูดซับด้วย MNP-c, MNP-c ที่กระตุ้นด้วย H ₃ PO ₄ ความเข้มข้น 10 โมลาร์, MNP-c ที่กระตุ้นด้วย HCl ความเข้มข้น 10 โมลาร์, MNP-c ที่กระตุ้นด้วย KOH ความเข้มข้น 10 โมลาร์	19

- รูปที่ 3.8 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 200-800 นาโนเมตร ของสารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร และ สารละลาย paraquat หลังถูกดูดซับด้วย MNP-c ที่กระตุ้นด้วย KOH ความเข้มข้น 1 และ 10 โมลาร์ 20
- รูปที่ 3.9 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงช่วง UV-visible ของสารละลาย paraquat ในน้ำ Deionized ปริมาตร 5 มิลลิลิตร, ใน KOH ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร และ ใน KOH ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร 21

สัญลักษณ์และคำย่อ

คำย่อ	ย่อมาจาก
ppm	Part per million
MIP	Molecularly Imprinted Polymer
NIP	Non-molecularly Imprinted Polymer
MNP-c	Carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมจึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะใช้สารเคมีเพื่อป้องกันและกำจัดศัตรูพืช ทำให้สารกำจัดศัตรูพืชเหล่านั้นเข้ามาปนเปื้อนอยู่ในสภาพแวดล้อมและเข้าสู่ร่างกายมนุษย์ส่งผลต่อสภาพแวดล้อมและสุขภาพได้ การตรวจวัดปริมาณและการกำจัดจึงเป็นสิ่งสำคัญ การตรวจวัดจำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อน เช่น Gas Chromatography High Performance Liquid Chromatography หรือ อุปกรณ์ตรวจวัดซึ่งมีเทคนิคในการสังเคราะห์ซับซ้อน ได้แก่ Glass carbon-rotating disk electrode⁽¹⁾ Fluoroimmunoassay⁽²⁾ เนื่องจากสารกำจัดวัชพืชที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำมีปริมาณความเข้มข้นต่ำ ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง เพื่อกำจัดสิ่งรบกวนและเพื่อเพิ่มความเข้มข้นจึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญ วิธีการเพิ่มความเข้มข้น ได้แก่ การสกัดด้วยของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction: LLE) และการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (solid phase extraction: SPE)⁽³⁾

2,4-dichlorophenoxyacetic acid เป็นหนึ่งในสารกำจัดวัชพืชที่ใช้เพื่อควบคุมวัชพืชใบกว้างในสวนและการทำฟาร์มเพราะมีราคาถูกและมีความจำเพาะต่อเป้าหมาย อย่างไรก็ตามสารชนิดนี้ทำให้เกิดภาวะเป็นพิษได้ไม่บ่อยแต่ในบุคคลที่เกิดอาการเป็นพิษรุนแรงสามารถทำให้ช็อกและหมดสติได้รายงานการตรวจวิเคราะห์สารกำจัดศัตรูในน้ำจากภาคกลางและภาคตะวันออกเฉียงเหนือ 14 จังหวัด ตรวจพบ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ซึ่งมีความเข้มข้นเท่ากับ 0.32 และ 0.59 ไมโครกรัม/ลิตร ดังนั้นในการตรวจวัด 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ซึ่งมีความเข้มข้นต่ำในธรรมชาติ⁽⁴⁾ จำเป็นต้องมีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น (pre-concentration) เพื่อให้สารที่วิเคราะห์มีความเข้มข้นมากพอจนสามารถตรวจวัดได้⁽³⁾ สำหรับวิธีในการวิเคราะห์ปริมาณ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่มีปริมาณน้อยจำเป็นต้องมีขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้นซึ่งเทคนิคดังกล่าว ได้แก่ เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Liquid Liquid Extraction: LLE) เทคนิคการสกัดด้วยแท่งแม่เหล็กดูดซับ (Stir Bar Sortive Extraction: SBSE) เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งปริมาณน้อย (Solid Phase Microextraction: SPME) และ เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction: SPE)⁽³⁾ โดยวิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งเป็นหนึ่งในวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด อีกทั้งยังได้รับความนิยมอย่างมากเนื่องจากตัวดูดซับราคาไม่แพงและหาได้ง่าย ตัวดูดซับที่ถูกนำมาใช้ ได้แก่ silica gel, organic polymer resin และ bioadsorbent⁽³⁾ โดยพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) คือพอลิเมอร์แบบร่างแห (crosslinked polymer) ซึ่งมีบริเวณที่มีความจำเพาะต่อโมเลกุลแม่แบบ (template molecule) เป็นตัวดูดซับที่น่าสนใจเนื่องจากมีความจำเพาะต่อโมเลกุลเป้าหมาย⁽⁵⁾ ดังนั้นนอกจากจะเพิ่มความเข้มข้นของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid แล้วยังสามารถหลีกเลี่ยงสารรบกวนอีกด้วย อีกทั้งขั้นตอนการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยาก และราคาไม่แพง

พาราควอต (paraquat) เป็นสารกำจัดวัชพืชประเภทไม่เลือกทำลาย ซึ่งถูกนำไปใช้อยู่ในรูปของเกลือพาราควอตไดคลอไรด์ (paraquat dichloride) โดยพาราควอตเป็นพิษได้เพราะถูกรีดิวซ์ด้วยสาร NADPH ในเซลล์กลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ที่ร้ายแรงมากชนิดหนึ่ง พาราควอตยังมีผลทำให้เกิดพิษเฉียบพลันและเป็นสาเหตุของการตายได้⁽⁶⁾ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงอันตรายจากพาราควอต การจำกัดปริมาณพาราควอตที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมจึงเป็นสิ่งสำคัญ โดยตัวดูดซับพาราควอตที่เป็นที่รู้จัก ได้แก่ cation exchange resin⁽⁷⁾ ซึ่งข้อจำกัดในการใช้งาน คือ ปริมาตรพื้นผิวน้อย รูพรุนบนพื้นผิวมีปริมาณน้อย ส่งผลให้พื้นที่สำหรับการดูด

ชั้นน้อย และ ซิลิกา⁽⁸⁾ ซึ่งข้อจำกัดในการใช้งาน คือ จำนวน binding site มีจำนวนจำกัด ทำให้ความสามารถในการใช้แคตไอออนที่มีไอออนของไฮโดรเจน(H^+) สำหรับจับแคตไอออนของ paraquat ต่ำ ตัวดูดซับเหล่านี้จึงดูดซับพาราควอตได้ในปริมาณที่จำกัด ในงานวิจัยนี้เลือกใช้พอลิเบนซอกซาซีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดคาร์บอนที่มีรูพรุนสังเคราะห์จากเมลามีน (Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine: MNP-c) เป็นตัวดูดซับประเภทคาร์บอน (Carbon adsorbent) สำหรับดูดซับพาราควอต เนื่องจาก Polybenzoxazine มีคุณสมบัติโดดเด่นหลายประการ อาทิ น้ำหนักเบา พื้นที่ผิวและ มีรูพรุนสูง รูพรุนเชื่อมต่อกันแบบสามมิติ และทนทานต่อสารเคมี เป็นต้น ยิ่งไปกว่านั้น Polybenzoxazine มีความยืดหยุ่นในการออกแบบโมเลกุล กล่าวคือสามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธีทำให้มีทางเลือกในการเลือกใช้สารตั้งต้นและต้นทุนที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำ⁽⁹⁾ จึงเป็นสาเหตุให้เลือกใช้เป็นตัวดูดซับพาราควอตในสารละลาย แต่ Polybenzoxazine รวมถึงตัวดูดซับประเภทอื่นๆ มักถูกนำมาเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับให้ดียิ่งขึ้น โดยคุณสมบัติที่สำคัญของตัวดูดซับที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับคือ ความพรุนของตัวดูดซับและขนาดของรูพรุน ตัวดูดซับจึงมักจะถูกเพิ่มประสิทธิภาพก่อนการใช้งาน โดยการกระตุ้นซึ่งเป็นการเพิ่มความพรุนและพื้นที่ผิวทำให้ตัวดูดซับมีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีขึ้น⁽¹⁰⁾

ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่กล่าวถึงการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวดูดซับด้วยวิธีการทางเคมีโดยใช้กรดและเบสที่แตกต่างกันในแต่ละงานวิจัย ซึ่งกรดและเบสเหล่านั้นสามารถแทรกเข้าไปในตัวดูดซับ ส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุนรวมและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น รวมถึงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวดูดซับเปลี่ยนแปลงไปนำไปสู่ประสิทธิภาพการดูดซับการดูดซับที่ดีขึ้น⁽¹⁰⁾ เป็นเหตุให้ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของ Polybenzoxazine ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมี เพื่อศึกษาชนิดและความเข้มข้นของกรดและเบสที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับพาราควอตของ Polybenzoxazine

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

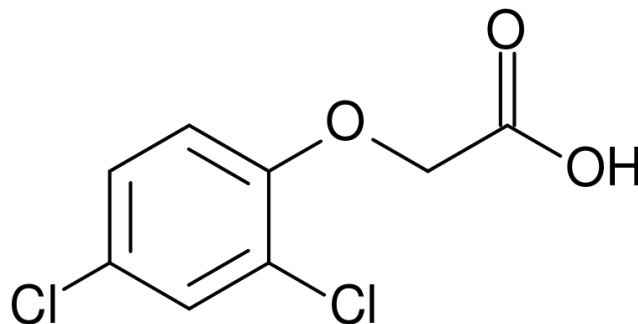
1. เพื่อสังเคราะห์และศึกษาพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) สำหรับดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid
2. เพื่อศึกษาผลของการกระตุ้น Polybenzoxazine ด้วยกรดและเบสต่อประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอต

1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) โดยมี Chitosan เป็นมอนอเมอร์ สำหรับ ดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

1.3.1.1) คุณสมบัติของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

2,4-dichlorophenoxyacetic acid ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 1.1 เป็นสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่ม phenoxy compounds โดย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid มีค่าการละลายต่ำ (0.9 กรัม/ลิตร) และ acidic carboxyl group มีค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pK_a) เท่ากับ 2.80 ซึ่ง 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่พบตามธรรมชาติมักจะอยู่ในรูปที่แตกตัวให้ประจุลบ⁽¹¹⁾



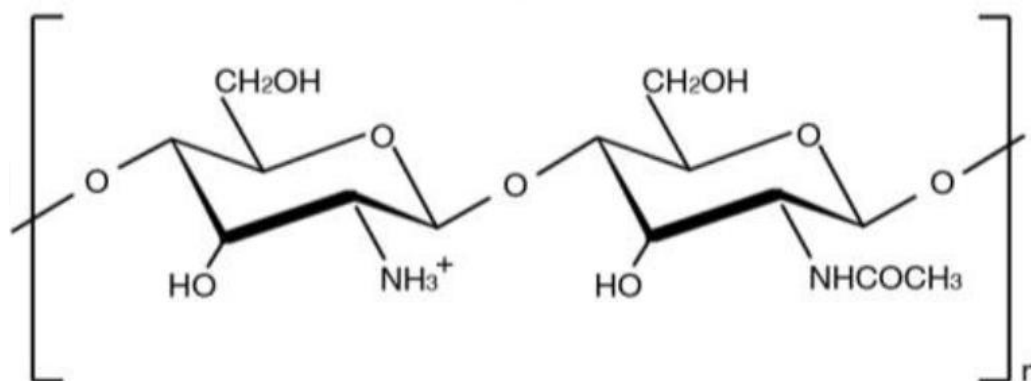
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ 2,4- dichlorophenoxyacetic acid

1.3.1.2) การเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (pre-concentration)

วิธีการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว มีสภาพไว ให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำและความเที่ยงสูง เป็นเรื่องที่สำคัญในการวิเคราะห์สารปริมาณน้อย โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพื่อให้สารที่วิเคราะห์มีความเข้มข้นไม่ต่ำเกินไปจนไม่สามารถตรวจวัดได้ ซึ่งเทคนิคเพิ่มความเข้มข้น ได้แก่ เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (Liquid Liquid Extraction : LLE)⁽¹²⁾ โดยใช้ acetonitrile เป็นตัวทำละลายอินทรีย์และให้ค่า limits of detection เท่ากับ 0.75 µg/mL ซึ่งข้อเสียคือ ใช้ปริมาณตัวอย่างมาก นอกจากนี้ยังใช้สารเคมีและตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษเป็นจำนวนมากก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและ เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid Phase Extraction : SPE) ตัวดูดซับที่นิยมใช้โดยส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระดัดไมโครเมตร เช่น พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล อนุภาคซิลิกา อนุภาคคาร์บอน ซึ่งสภาพผิวของตัวดูดซับจะมีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัด⁽¹³⁾ จากงานวิจัยของ V. A. Khalafa และคณะ ใช้พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (molecularly imprinted membrane) ซึ่งมีซิลิกาเจลเป็นมอนอเมอร์เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลมีความจำเพาะต่อ 2,4- dichlorophenoxyacetic acid จึงให้ค่า limits of detection ที่ต่ำ เท่ากับ 0.04 ng/mL⁽¹⁴⁾ เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งจึงเป็นเทคนิคการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์แบบหนึ่งที่น่าจะใช้ในปัจจุบัน เนื่องจาก สามารถสกัดทำความสะอาดตัวอย่างและเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ภายในขั้นตอนเดียว⁽¹³⁾

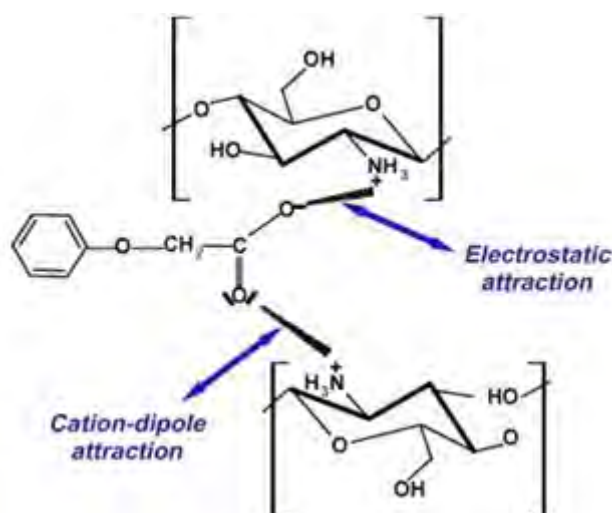
1.3.1.3) การใช้ Chitosan เป็นตัวดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

Chitosan คือ ไบโพลิเมอร์อย่างหนึ่งที่มีความปลอดภัยต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม มีโครงสร้างดังรูปที่ 1.2 ซึ่งเป็น pseudonatural cationic polymer มีค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ประมาณ 6 โดยคุณสมบัติเฉพาะตัวนี้ทำให้ chitosan ถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างหลากหลาย ซึ่ง amino group และ hydroxyl group บน chitosan สามารถเกิด coordination และ electrostatic interaction sites ตามลำดับ⁽¹¹⁾



รูปที่ 1.2 โครงสร้างโมเลกุลของ Protonated chitosan

จากงานวิจัยของ H.El Harmoudi, M. Bakasse ที่ใช้ chitosan เป็นตัวดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ในระบบสารละลาย พบว่า chitosan เกิด electrostatic และ cation-dipole attraction กับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid⁽¹¹⁾ แสดงดังรูปที่ 1.3



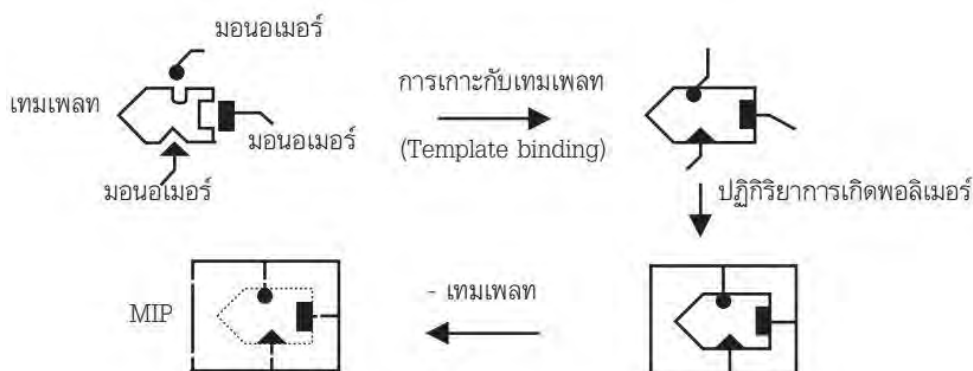
รูปที่ 1.3 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง protonated chitosan และ 2,4-dichlorophenoxyacetic⁽¹¹⁾

จากงานวิจัยดังกล่าวผู้วิจัยจึงเลือกใช้ chitosan เพื่อนำไปพัฒนาเป็นพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) ซึ่งเป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพและมีความจำเพาะต่อ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid มากยิ่งขึ้น

1.3.1.4) การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) โดยใช้ Chitosan เป็นมอนอเมอร์

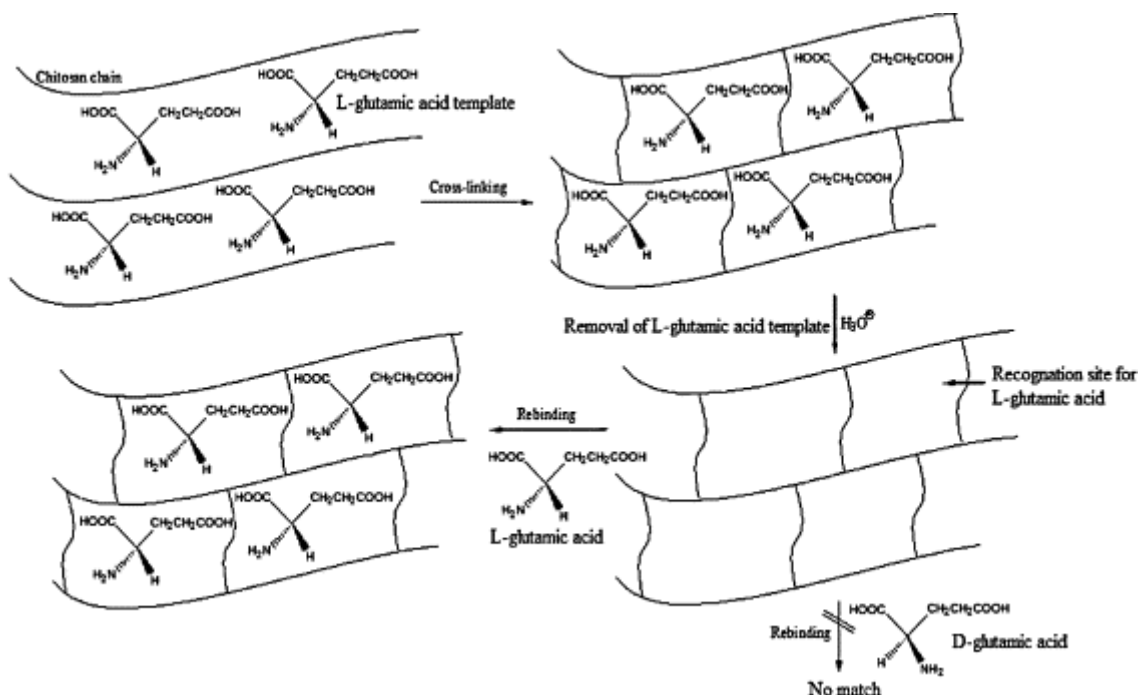
พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากใช้เทคนิคการเตรียมไม่ซับซ้อน และสามารถเตรียมพอลิเมอร์แบบร่างแห (crosslinked polymer) ซึ่งมีบริเวณที่มีความจำเพาะต่อโมเลกุลแม่แบบ (template molecule) การสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 1.4 ทำโดยการนำมอนอเมอร์ (monomer) สารเชื่อมขวาง (crosslinker) และ โมเลกุลแม่แบบมาทำปฏิกิริยากัน หลังจากปฏิกิริยาล้างแล้วโมเลกุลแม่แบบจะถูกกำจัดออก

จากพอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีบริเวณที่จำเพาะซึ่งสามารถเชื่อมโยงกับโมเลกุลแม่แบบอย่างมีประสิทธิภาพ⁽⁵⁾



รูปที่ 1.4 การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP)⁽⁵⁾

สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลโดยใช้ chitosan เป็นมอนอเมอร์ และ glutaraldehyde เป็นสารเชื่อมขวาง เพื่อดูดซับ L-glutamic acid ในงานวิจัยของ M.Monier, A.M.A.El-Sokary⁽¹⁵⁾ มีหลักการสังเคราะห์คือ แสดงดังรูปที่ 1.5



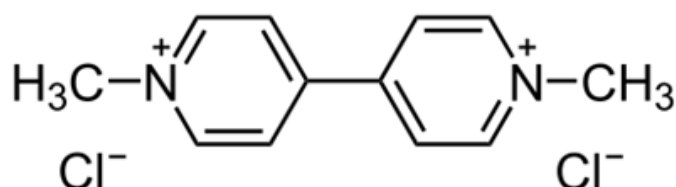
รูปที่ 1.5 แสดงการสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล L-glutamic acid เป็นแม่แบบ⁽¹⁵⁾

เนื่องจากวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย และสารเคมีที่ใช้ราคาไม่แพง ผู้วิจัยจึงได้นำวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลโดยใช้ chitosan เป็นมอนอเมอร์ และ glutaraldehyde เป็นสารเชื่อมขวาง เป็นแนวทางในการสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล สำหรับดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

1.3.2 การเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอตของพอลิเบนซอกซาซีน (Polybenzoxazine)

1.3.2.1) คุณสมบัติของพาราควอต

พาราควอต เป็นสารกำจัดวัชพืชที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในรูปแบบของเกลือพาราควอต ไดคลอไรด์ (paraquat dichloride) พาราควอตละลายได้ดีในน้ำและมีความเสถียรในสารละลาย กรดหรือสารละลายที่เป็นกลางแต่จะแตกตัว (hydrolysed) ได้ง่ายในสารละลายด่าง⁽⁶⁾ จากรูปที่ 1.6 พาราควอตมีประจุเป็นบวก ดังนั้นจึงถูกดึงเข้าไปยังพื้นที่ที่มีประจุเป็นลบ

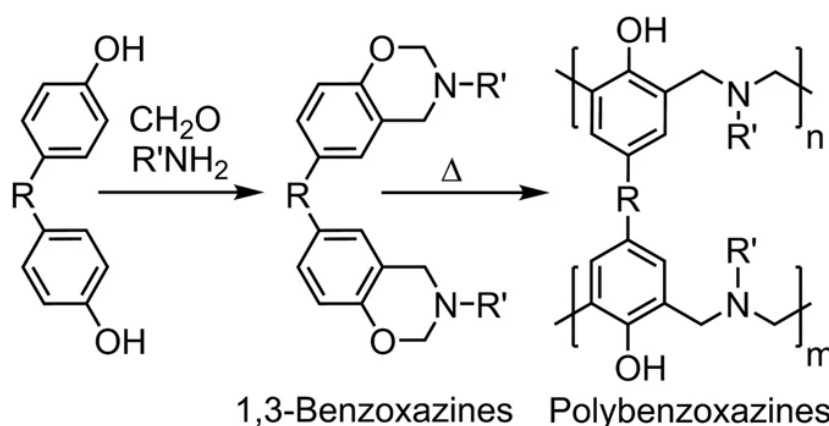


รูปที่ 1.6 โครงสร้างของ paraquat

1.3.2.2) วิธีการสังเคราะห์พอลิเบนซอกซาซีน (Polybenzoxazine)

Polybenzoxazine เป็นพอลิเมอร์ชนิดคาร์บอนที่มีคุณสมบัติโดดเด่นหลายประการ อาทิ น้ำหนักเบา พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูง รูพรุนเชื่อมต่อกันแบบสามมิติ และทนทานต่อสารเคมี เป็นต้น⁽⁹⁾ จากคุณสมบัติเด่นดังกล่าว จึงมีการประยุกต์ใช้ Polybenzoxazine เป็นตัวดูดซับ (adsorbent)

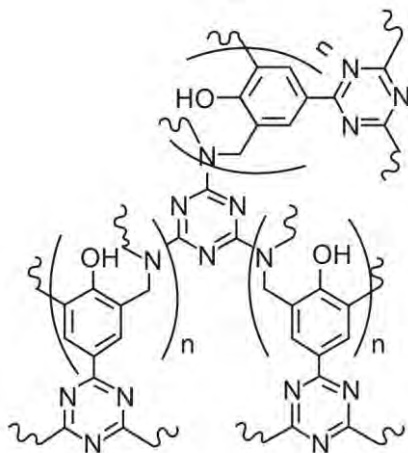
Polybenzoxazine เตรียมได้จากสารตั้งต้นที่เป็นอนุพันธ์ของฟีนอล ฟอรัลดีไฮด์และหมู่เอมีน แสดงดังรูปที่ 1.7 เมื่อทำการสังเคราะห์ Polybenzoxazine ผ่านกระบวนการโซล-เจล (sol-gel technology) จะได้ Polybenzoxazine ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนบนพื้นผิวสูง รวมทั้งให้ %char yield สูง



รูปที่ 1.7 การเตรียม 1,3-benzoxazine monomer และ Polybenzoxazine⁽¹⁶⁾

จากงานวิจัยของ R. Onnicha และคณะ⁽⁹⁾ ได้สังเคราะห์ Polybenzoxazine แสดงดังรูปที่ 1.8 โดยเตรียมจากมอนอเมอร์ 3 ชนิดคือ bisphenol-A, melamine, และ formaldehyde ผ่านการสังเคราะห์แบบโซล-เจล จากนั้นทำการเผาให้ได้ตัวดูดซับคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนเป็นแบบ

3D-interconnected เรียกว่า carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c)



Polybenzoxazine

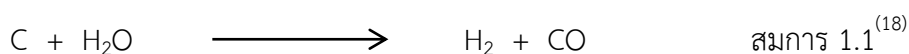
รูปที่ 1.8 โครงสร้างทางเคมี⁽¹⁷⁾ ของ carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine

เนื่องจากมอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์ เป็นสารเคมีที่มีราคาถูก มีความเสถียร และไม่เป็นพิษ ผู้วิจัยจึงใช้ Polybenzoxazine ที่เตรียมโดยวิธีจากงานวิจัยของ R. Onnicha และคณะ ในการดูดซับ paraquat และเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ paraquat

1.3.2.3) วิธีการกระตุ้นตัวดูดซับ carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c) เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับพาราควอต

การกระตุ้น (activation) เป็นขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพของตัวดูดซับให้มีพื้นที่ผิวและความพรุนมากขึ้นจนได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารได้ดีขึ้น การกระตุ้น แบ่งได้ 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางกายภาพ (physical activation) และการกระตุ้นทางเคมี (chemical activation) สามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

สำหรับการกระตุ้นทางกายภาพสามารถทำได้โดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือไอน้ำ ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 600–950°C ภายใต้สภาวะอับอากาศ สำหรับการกระตุ้นด้วยไอน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 1.1



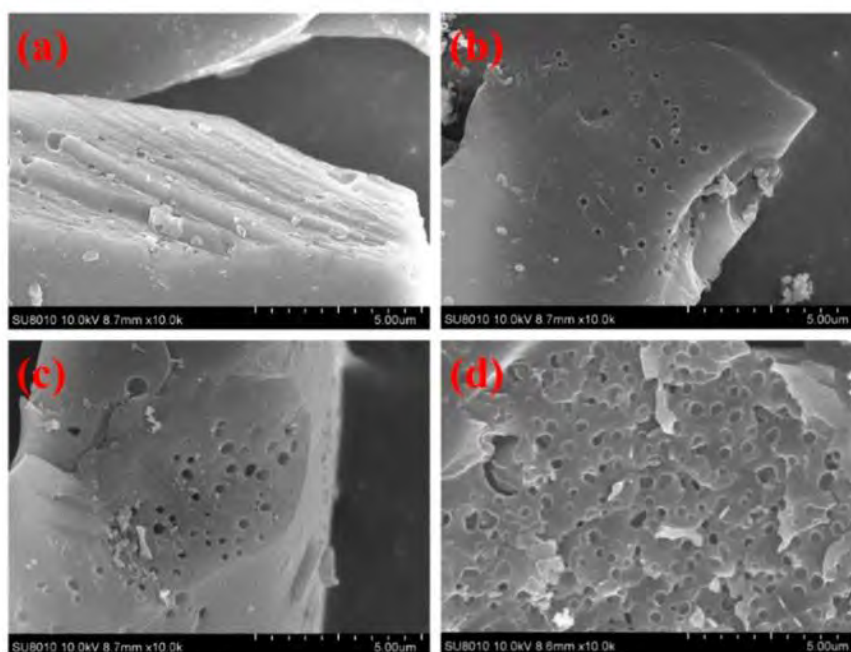
แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจะหลุดจากพื้นผิวตัวดูดซับทำให้เกิดเป็นรูพรุน

การกระตุ้นทางกายภาพเป็นการเพิ่มการใช้พลังงานอย่างมาก และเพิ่มค่าใช้จ่ายในทางอ้อม ทั้งยังไม่สามารถควบคุมสมบัติของถ่านให้คงที่ได้ รวมถึงพื้นที่ผิวและรูพรุนเกิดในปริมาณน้อย

การกระตุ้นทางเคมี เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิว และรูพรุนของวัสดุด้วยการกระตุ้นโดยใช้สารเคมี โดยอุณหภูมิการกระตุ้นประมาณขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ สารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น

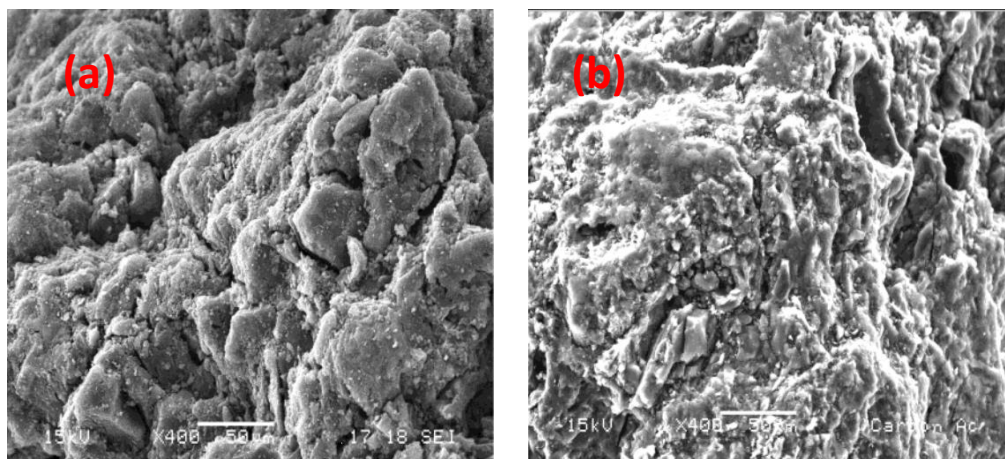
ได้แก่ ZnCl_2 , KOH และ H_3PO_4 ⁽¹⁸⁾ สารเคมีเหล่านี้มีสมบัติกัดกร่อนได้ ทำให้รูปแบบการกระตุ้นทางเคมีข้อดีได้แก่ ใช้อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำ ทำให้ประหยัดพลังงาน ทำให้ใช้เวลาการกระตุ้นน้อยลง ที่สำคัญ ตัวดูดซับที่ได้จากการกระตุ้นทางเคมีมีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง⁽¹⁹⁾

จากงานวิจัยของ Yanhui Wang และคณะ⁽²⁰⁾ ได้ศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุนของ nitrogen-doped porous carbons (NPCs) ที่เตรียมจาก Polybenzoxazine ประกอบด้วยมอนอเมอร์ 3 ชนิดคือ phenol, aniline และ paraformaldehyde โดยใช้ KOH ในการกระตุ้นทางเคมีจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวดูดซับด้วยเทคนิค SEM จากรูปที่ 1.9 พบว่า เมื่อใช้ KOH กระตุ้นที่อุณหภูมิสูงตัวดูดซับมีปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการกัดกร่อนระหว่างคาร์บอนและ KOH



รูปที่ 1.9 พื้นผิวของ Polybenzoxazine Based Nitrogen-Doped ที่ใช้ KOH กระตุ้น ณ อุณหภูมิต่างๆ⁽¹⁸⁾
(a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C

จากเทคนิค BET พบว่าพื้นที่ผิวรวมของรูพรุนของ Polybenzoxazine Based Nitrogen-Doped ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH ที่อุณหภูมิ 600°C, 700°C และ 800°C เท่ากับ 1136.6, 1506.5 และ 1812.4 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ตามลำดับ ดังนั้น การกระตุ้นโดยใช้ KOH และ อุณหภูมิสูงสามารถเพิ่มรูพรุนและพื้นที่ผิวของ Polybenzoxazine ได้ และจากงานวิจัยของ J. Paul Chen และคณะ⁽²¹⁾ ได้ศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุนของ Filtrasorb ซึ่งเป็นตัวดูดซับประเภทคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นเม็ด โดยใช้ NaOH , HCl และ HNO_3 ที่อุณหภูมิ 60°C จากรูปที่ 1.10 พบว่า ตัวดูดซับมีปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้นจากการถูกกัดกร่อนบนพื้นผิว



รูปที่ 1.10 พื้นผิวของ Filtrasorb ที่ใช้ HCl กระตุ้น ที่อุณหภูมิ 60°C⁽²¹⁾ (a) ก่อนกระตุ้น (b) หลังกระตุ้น

จากงานวิจัยดังกล่าว ผู้วิจัยจึงเลือกวิธีการกระตุ้นทางเคมีเพื่อกระตุ้นตัวดูดซับ carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c) โดยใช้ สารเคมีที่ใช้กระตุ้นแตกต่างกันออกไปเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับพาราควอต

จากงานทฤษฎีและงานวิจัยและที่เกี่ยวข้องทั้งหมด จึงเป็นที่มาของการศึกษาเกี่ยวกับตัวดูดซับ สารกำจัดวัชพืช 2,4- dichlorophenoxyacetic acid โดยการสังเคราะห์และศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer : MIP) ซึ่งใช้ chitosan เป็น มอนอเมอร์ และ ศึกษาผลของการกระตุ้น carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ด้วยกรดและเบสต่อประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอต

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 อุปกรณ์เครื่องมือ/เครื่องแก้วที่ใช้

1. pH meter ยี่ห้อ Mettler-Toledo รุ่น S22
2. UV-vis Spectrophotometer ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP8453
3. Shaker ยี่ห้อ Janke & Kunkel IKA werk รุ่น HS500
4. Hotplate Stirrer ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS 7
5. หลอดทดลองแบบมีฝาปิดขนาด 10 มิลลิลิตร
6. ไมโครปิเปตต์ขนาด 100 ไมโครลิตร, 1000 ไมโครลิตร, 1 มิลลิลิตรและ 5 มิลลิลิตร ขนาดละ 1 อัน ยี่ห้อ Eppendorf รุ่น Research plus
7. เข็มฉีดยา ยี่ห้อ Nipro
8. กระบอกฉีดยาพลาสติก ขนาด 1 มิลลิลิตร ยี่ห้อ Nipro
9. โกร่งบด

2.2 สารเคมี

ตารางที่ 2.1 แสดงรายการสารเคมีที่ใช้และมวลโมเลกุลของสาร

สูตรโมเลกุลของสาร	มวลโมเลกุล/ความเข้มข้น
$C_8H_5Cl_2NaO_3$ (2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Sodium Salt) Analytical grade	243.02 กรัม/โมล
$(C_6H_{11}NO_4)_n$ (Chitosan)	190,000-310,000 กรัม/โมล
$C_5H_8O_2$ (Glutaraldehyde)	50% โดยมวล
$C_{12}H_{14}N_2Cl_2$ (paraquat) Analytical grade	257.16 กรัม/โมล
H_3PO_4	85% โดยปริมาตร
HCl	37% โดยมวล
KOH Analytical grade	56.1056 กรัม/โมล
CH_3COOH ยี่ห้อ Merck เกรด ACS,ISO,Reag. Ph Eur	2% โดยปริมาตร

2.3 วิธีการทดลอง

ตอนที่1 : การสังเคราะห์และศึกษาพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) สำหรับดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

2.3.1) การเตรียมสารละลาย

a) สารละลาย Chitosan ความเข้มข้น 1% w/v

ละลาย Chitosan 0.2001 กรัม ใน 20 มิลลิลิตร 2% acetic acid

b) สารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

ละลาย 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Sodium Salt น้ำหนัก 0.1285 กรัม ด้วยน้ำ Deionized ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 5 มิลลิลิตร

2.3.2) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP)

a) การเตรียมพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP)

ในการศึกษาครั้งนี้ทำการเตรียมพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลโดยใช้ chitosan เป็นมอนอเมอร์ (monomer) ใช้ Glutaraldehyde เป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinker) และ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid เป็นโมเลกุลแม่แบบ (template molecule) ซึ่งดัดแปรจากงานวิจัยของ M.Monier และคณะ⁽¹⁶⁾ โดยทำการผสมสารละลาย 1%chitosan ปริมาตร 2 มิลลิลิตร กับ สารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร ในหลอดทดลอง คนสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเติม Glutaraldehyde ปริมาตร 0.2 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ $1 \times 10^{-7} : 1 : 104$) คนสารละลายต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะคล้ายเจล (gelatinous resin) หลังจากนั้นทำการล้างพอลิเมอร์ด้วย HCl ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดของแข็งที่ได้จากการอบให้เป็นผงละเอียดหลังจากนั้นเติม HCl 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อล้าง 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ซึ่งเป็นโมเลกุลแม่แบบจนหมด โดยทำการติดตามการล้างแม่แบบจากพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ในสารละลาย HCl ที่ใช้ล้าง ด้วย UV-vis Spectrophotometer หากยังพบค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid เติม HCl 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงในแม่แบบที่แห้ง ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ต่ไปอีกจนกว่าจะไม่พบค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

ในการเตรียมพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (Non-molecularly Imprinted Polymer: NIP) นั้น จะทำการเตรียมด้วยวิธีเดียวกันทุกขั้นตอนแต่ไม่ทำการเติมสารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic

b) ผลของอัตราส่วนปริมาณ glutaraldehyde ต่อการเกิดพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล

ในส่วนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนปริมาตรของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Glutaraldehyde ต่อปริมาณแม่แบบที่สามารถติดในพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล โดยเปรียบเทียบกับจากปริมาณ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่ถูกล้างออกจากพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล ชนิดต่างๆ โดยทำการเตรียมพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลวิธีเดียวกับข้อ a) ใช้สารละลาย chitosan, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ Glutaraldehyde ในอัตราส่วนโดยโมล $1 \times 10^{-7}:1:104$, $1 \times 10^{-7}:1:156$, $1 \times 10^{-7}:1:52$ และ $1 \times 10^{-7}:1:78$ และทำการติดตามปริมาณแม่แบบด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ในสารละลายตอนการล้าง

2.3.3) ศึกษาการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล

ในการศึกษาการดูดซับของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลเพื่อประเมินความสามารถในการเป็นตัวดูดซับของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลโดยเติมสารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ความเข้มข้น 2.06×10^{-5} โมลาร์ (5 ppm) ปริมาตร 0.10 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลอง ที่มีพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) ซึ่งเตรียมจาก 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ glutaraldehyde ในอัตราส่วนโดยโมล 1:104 น้ำหนัก 0.0390-0.0395 กรัม และ พอลิเมอร์ที่ไม่มีการลอกแบบโมเลกุล (Non-molecularly Imprinted Polymer : NIP) น้ำหนัก 0.0390-0.0397 กรัม ติดตามปริมาณ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่ลดลงด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ด้วย UV-vis Spectrophotometer

ตอนที่ 2 : ศึกษาผลของการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดและเบสในตัวดูดซับ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ที่มีต่อการดูดซับ paraquat

2.3.4) การเตรียมสารละลาย

1. สารละลาย H_3PO_4 ความเข้มข้น 10 โมลาร์ เพื่อเป็น stock solution ปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยใช้ H_3PO_4 85% และปรับปริมาตรด้วยน้ำ Deionized
2. สารละลาย H_3PO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร จาก H_3PO_4 ความเข้มข้น 10 โมลาร์ และปรับปริมาตรด้วยน้ำ Deionized
3. สารละลาย HCl ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จาก HCl 37% และปรับปริมาตรด้วยน้ำ Deionized
4. สารละลาย HCl ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร จาก HCl ความเข้มข้น 10 โมลาร์ และปรับปริมาตรด้วยน้ำ Deionized
5. สารละลาย KOH ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำ Deionized ในการปรับปริมาตร
6. สารละลาย KOH ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยใช้น้ำ Deionized ในการปรับปริมาตร

7. สารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยใช้ น้ำ Deionized ในการปรับปริมาตร

2.3.5) ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ paraquat ของ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c)

ในการตรวจสอบประสิทธิภาพการดูดซับพาราควอตบนตัวดูดซับ MNP-c ที่ถูกกระตุ้นทางเคมีนั้นจะทำการวัดปริมาณพาราควอตที่เหลือจากการดูดซับเทียบกับปริมาณพาราควอตเริ่มต้น โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-vis Spectrophotometer ที่ช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร

ขั้นตอนการกระตุ้นตัวดูดซับ MNP-c ทางเคมีทำได้โดยชั่ง MNP-c น้ำหนักอยู่ในช่วง 0.0250-0.0259 กรัม ในขวดรูปชมพู่ปริมาตร 250 มิลลิลิตร จากนั้นเติม H_3PO_4 , HCl และ KOH ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 25.0 มิลลิลิตร ปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยพาราฟิล์มและกระดาษฟลอยด์ จากนั้นเขย่าขวดด้วย Shaker เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วดูดสารละลายในขวดออกและนำตัวดูดซับไปอบที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ จากนั้นทำการเติมสารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร จากนั้นเขย่าขวดด้วย Shaker เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงดูดสารละลายในขวดออก (filtrate) เพื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย paraquat

2.3.6) ศึกษาผลของความเป็นเบสต่อการสลายตัวของ paraquat

ในการทดลองนี้มุ่งศึกษาผลของความเป็นเบสที่ใช้ในการกระตุ้นต่อการสลายตัวของ paraquat เนื่องจาก ในภาวะที่เป็นเบส paraquat จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส⁽¹⁵⁾ โดยใช้ KOH ความเข้มข้น 1 และ 10 โมลาร์ทำการทดลองเช่นเดียวกับ ข้อ 2.3.5) โดยหลังจากอบตัวดูดซับแล้ว เติมน้ำ Deionized ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร จากนั้นเขย่าขวดด้วย Shaker เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดูดน้ำ Deionized ในขวดออก เพื่อทำการวัดค่า pH และ เป็นตัวทำละลายในการเตรียมสารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm แล้วจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย paraquat ที่ช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร

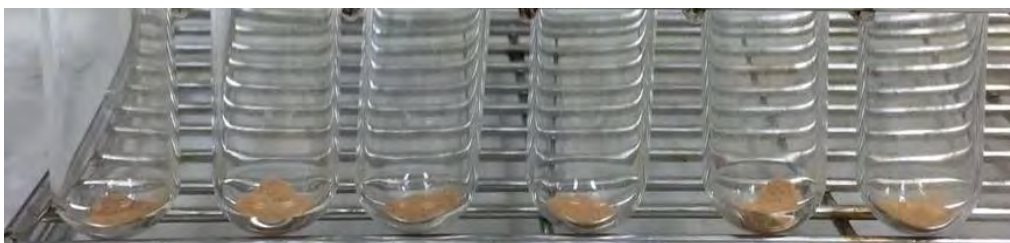
บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

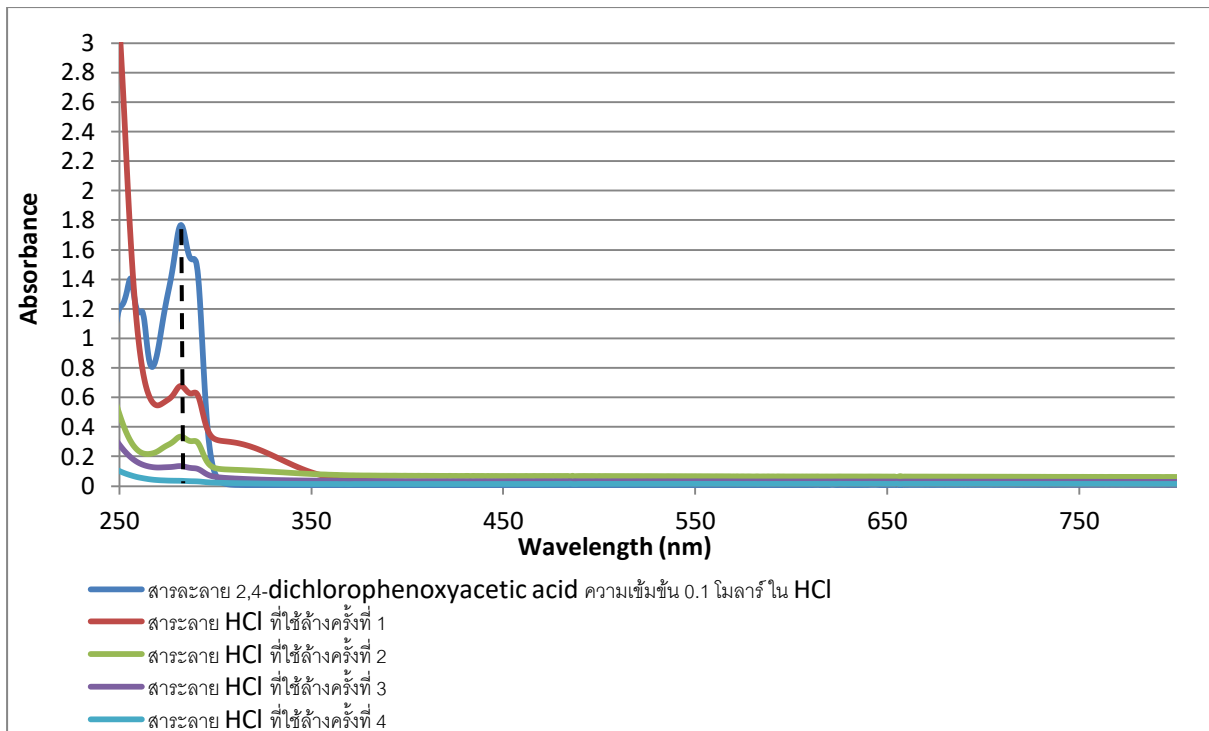
ตอนที่ 1 : การสังเคราะห์และศึกษาพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) สำหรับดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

3.1) การเตรียมพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP)

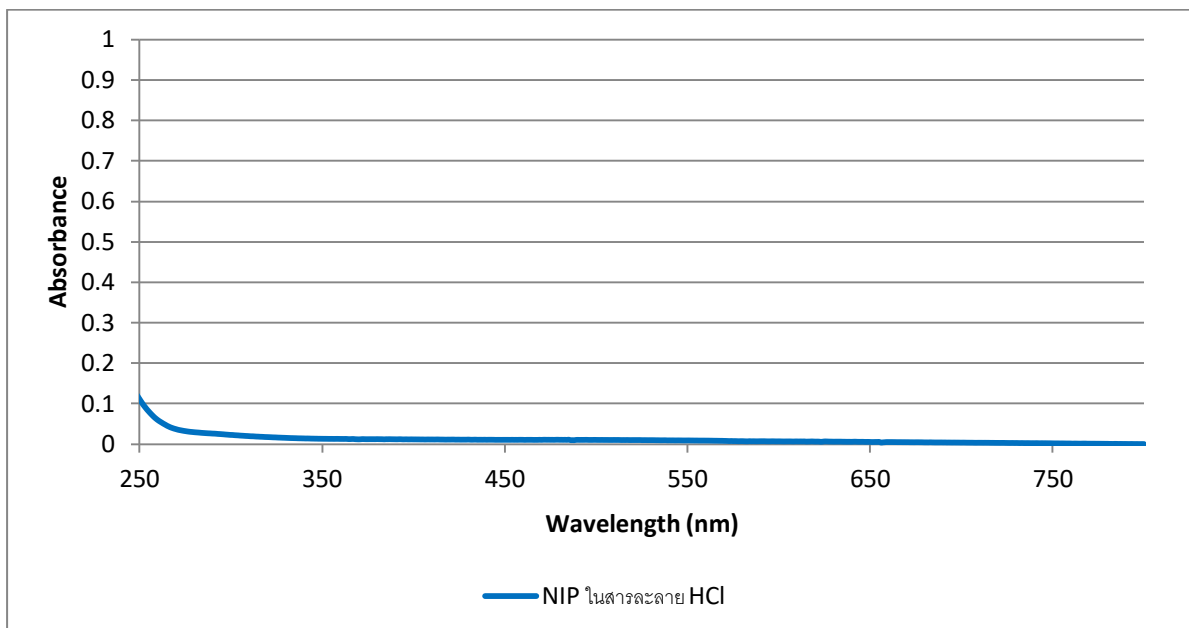
ในการศึกษาครั้งนี้พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลของ Chitosan ได้ถูกเตรียมขึ้นเพื่อดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ผ่าน electrostatic intercation ณ pH ช่วง 4-5 โดยพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีน้ำตาลอ่อน แสดงดังรูปที่ 3.1 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ซึ่งเป็นแม่แบบจะถูกกำจัดออกก่อนนำพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลไปใช้ โดยใช้ HCl ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เพราะ ณ pH ที่ต่ำกว่าค่า pKa ของ chitosan electrostatic interaction ระหว่าง chitosan และ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ จึงส่งผลให้ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid หลุดออกได้ จากรูปที่ 3.2 พบว่าสารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 278 นาโนเมตร และการล้างพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลครั้งที่ 1-3 พบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 278 นาโนเมตร และในครั้งที่ 4 ไม่พบค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ในสารละลาย HCl แสดงว่า การล้างพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลครั้งที่ 1-3 มี 2,4-dichlorophenoxyacetic acid หลุดออก และ ในครั้งที่ 4 ไม่มี 2,4-dichlorophenoxyacetic acid หลุดออกมาแล้ว ซึ่งอาจเป็นเพราะ ถูกกำจัดออกได้ทั้งหมด หรือ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid อาจค้างอยู่ในพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลแต่ไม่สามารถหลุดออกจากพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลอีกแล้ว การล้างแม่แบบในการทดลองจึงทำทั้งทั้งหมด 4 ครั้ง และ จากรูปที่ 3.3 พบว่าการล้างพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล 4 ครั้ง ไม่พบค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 250-800 นาโนเมตร แสดงว่าการล้างพอลิเมอร์ด้วย HCl 0.1 โมลาร์ ไม่ทำให้ chitosan และ Glutaraldehyde หลุดออกจากพอลิเมอร์ เป็นการยืนยันว่ามีเพียง 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่อยู่ในน้ำล้างพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล



รูปที่ 3.1 ลักษณะทางกายภาพของ พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP)



รูปที่ 3.2 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงช่วง 250-800 นาโนเมตร ของสารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ สารละลาย HCl ที่ใช้ล้างแม่แบบครั้งที่ 1-4

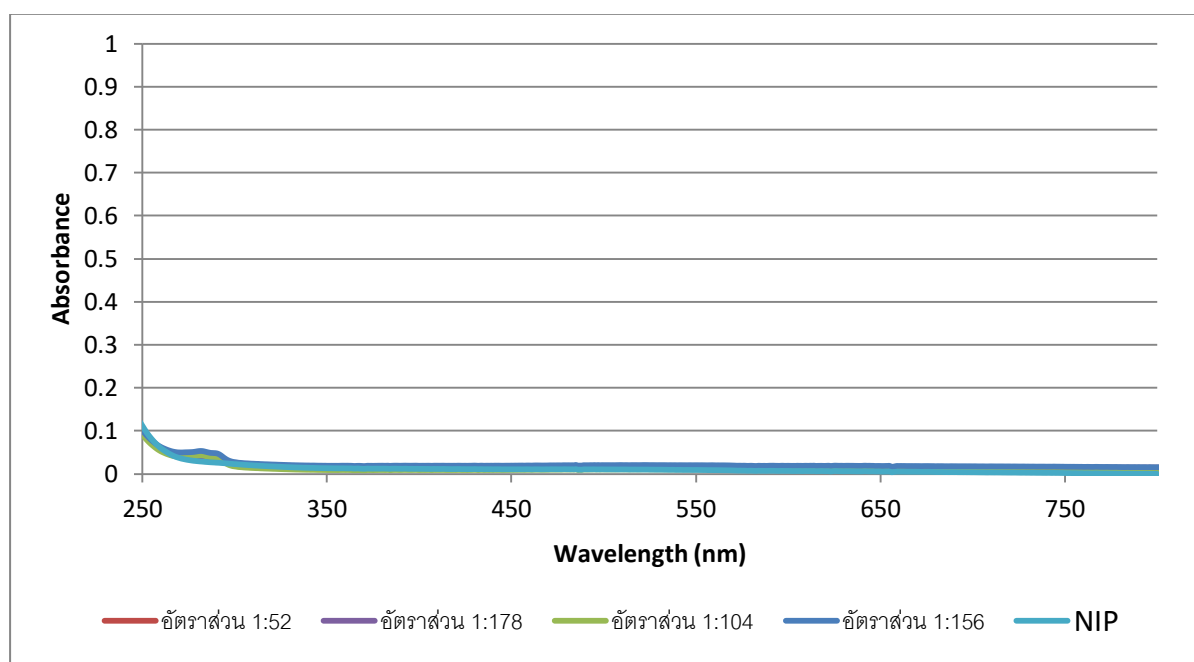


รูปที่ 3.3 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงช่วง 250-800 นาโนเมตร ของสารละลาย HCl ที่ใช้ล้างพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (NIP)

3.2) ผลของอัตราส่วนปริมาณ glutaraldehyde ต่อการเกิดพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล

จากการศึกษาอัตราส่วนของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid : Glutaraldehyde ในอัตราส่วนโดยโมล 1:104, 1:156, 1:52 และ 1:78 เนื่องจากคาดว่าปริมาณของ Glutaraldehyde จะมีผลต่อการเกิด crosslinking reaction ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการเป็นตัวดูดซับ และประกอบกับตำแหน่งที่ Glutaraldehyde ทำปฏิกิริยากับ chitosan จะเป็นตำแหน่งเดียวกับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid บนพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของสารสองชนิด

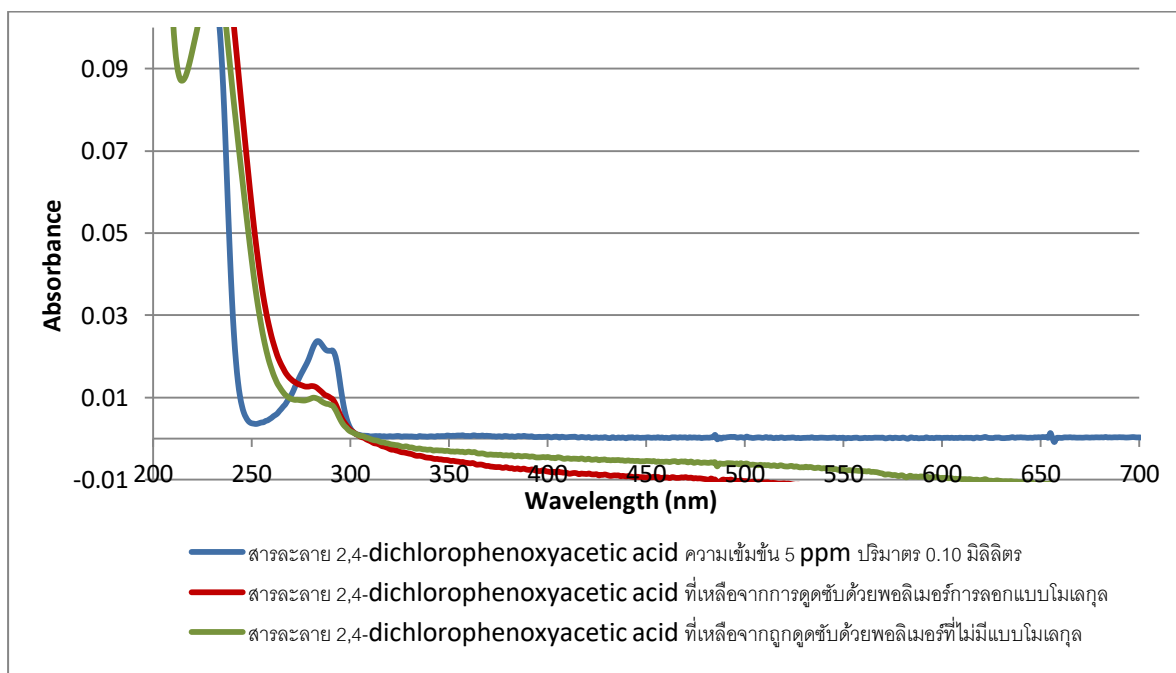
ในขั้นตอนการล้างแม่แบบ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลที่เตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมล ของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Glutaraldehyde ระหว่าง 1:156 ถึง 1:52 พบว่ามี 2,4-dichlorophenoxy acetic acid อยู่ในพอลิเมอร์ที่สร้างขึ้น และไม่เห็นความแตกต่างของปริมาณ 2,4-dichlorophenoxy acetic acid ที่หลุดออกมาในการล้างครั้งที่ 1, 2 และ 3 จนกระทั่งไม่พบค่าการดูดกลืนแสงในครั้งที่ 4 (รูปที่ 3.4)



รูปที่ 3.4 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงช่วง 250-800 นาโนเมตร ในสารละลาย HCl ที่ใช้ล้างครั้งที่ 4 ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Glutaraldehyde ระหว่าง 1:156 ถึง 1:52 และ พอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (NIP)

3.3) ศึกษาการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล

เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ความเข้มข้น 5 ppm ระหว่างพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล ซึ่งเตรียมจาก 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ gutaraldehyde ในอัตราส่วนโดยโมล 1:104 และ พอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (Non-molecularly Imprinted Polymer: NIP) โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่เหลือในสารละลายที่ใช้



รูปที่ 3.5 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงในช่วง 200-700 นาโนเมตร ของสารละลาย

2,4-dichlorophenoxyacetic acid ความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 0.10 มิลลิตร และ สารละลาย

2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่เหลือจากการดูดซับด้วยพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลและพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล

จากรูปที่ 3.5 พบว่าทั้งพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล และ พอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล สามารถดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ได้ และประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญซึ่งอาจเกิดจากจำนวนโมลของแม่แบบที่ใช้ในการสร้างพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลที่น้อยเกินไป เนื่องจากการทดลองนี้ดัดแปรจากงานวิจัยของ M.Monier, A.M.A.El-Sokary⁽¹⁵⁾ ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลของแม่แบบ:สารเชื่อมขวาง เท่ากับ 19:1 จึงจำเป็นต้องศึกษาต่อไป แต่จากกราฟค่าการดูดกลืนแสงของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลและพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุลที่ให้ baseline ต่ำกว่า 0 ซึ่งอาจเกิดจากตัวดูดซับบางส่วนกระจายตัวอยู่ในสารละลายขณะที่วัด

ตอนที่2 : ศึกษาผลของการกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดและเบสในตัวดูดซับ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) (ต่อการ)ซับ paraquat

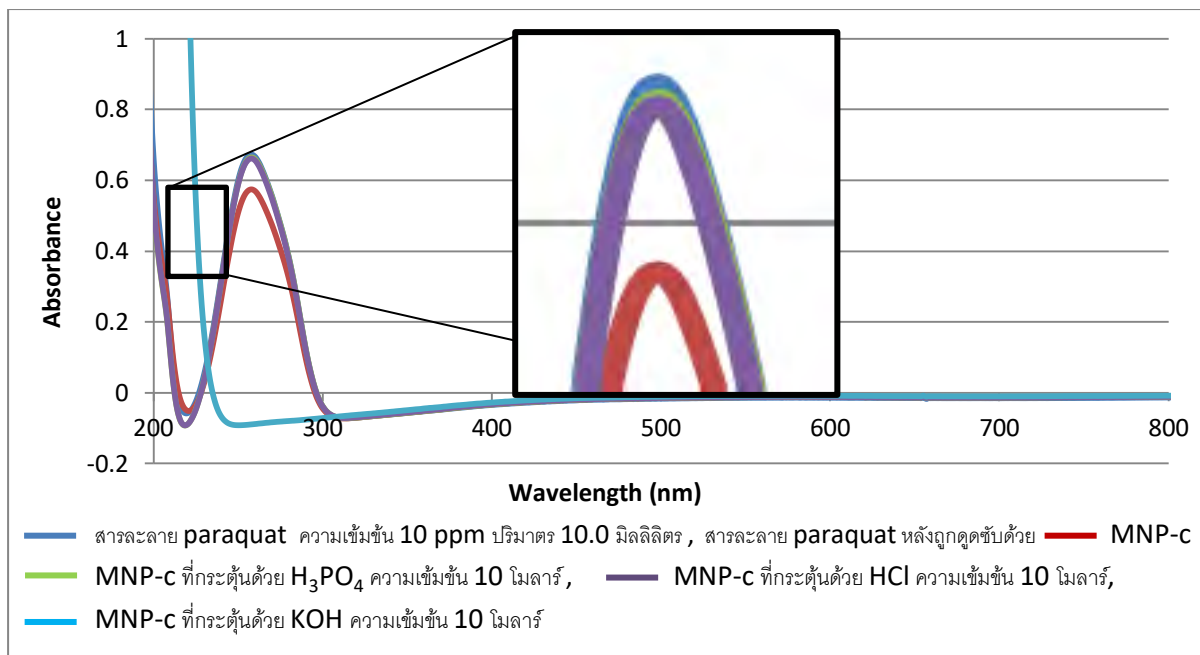
3.4) ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ paraquat ของ Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c)

สำหรับ Polybenzoxazine ที่เรียกว่า carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c) สำหรับดูดซับพาราควอตในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ลักษณะทางกายภาพ ของ carbon nanoporous derived melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ที่นำมาใช้ดูดซับพาราควอตในงานวิจัยนี้

การกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีเป็นวิธีที่เพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุน⁽¹⁰⁾ โดยใช้อุณหภูมิการกระตุ้นต่ำ และ ใช้เวลาการกระตุ้นน้อยกว่าวิธีทางกายภาพ ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะใช้วิธีนี้ในการดัดแปรพื้นผิวเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับพาราควอตมากขึ้น โดยสารที่ใช้ในการดัดแปรพื้นผิวส่วนมากคือกรดและเบส สารเคมีเหล่านี้มีสมบัติเป็นกัตกร่อนจึงสามารถ เพิ่มพื้นที่ผิว และรูพรุนของตัวดูดซับ⁽¹⁹⁾ ดังนั้นในการทดลอง ผู้วิจัยเลือกใช้ H_3PO_4 , HCl และ KOH ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ในการดัดแปรพื้นผิวเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพต่อการดูดซับ paraquat

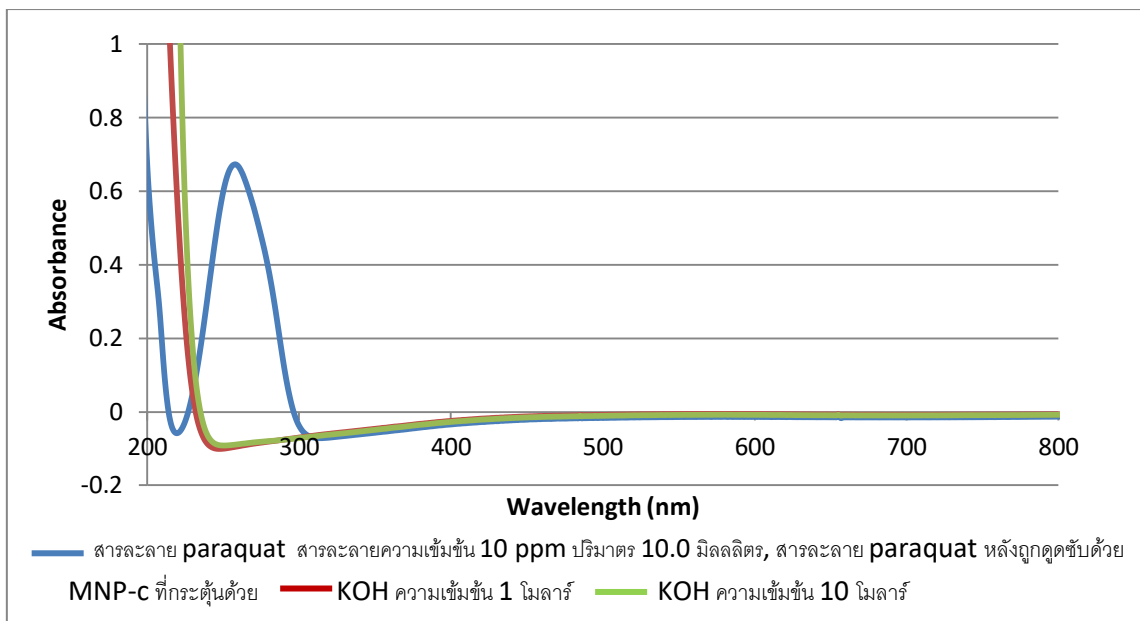


รูปที่ 3.7 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 200-800 นาโนเมตรของสารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร และ สารละลาย paraquat หลังถูกดูดซับด้วย MNP-c, MNP-c ที่กระตุ้นด้วย H_3PO_4 ความเข้มข้น 10 โมลาร์, MNP-c ที่กระตุ้นด้วย HCl ความเข้มข้น 10 โมลาร์, MNP-c ที่กระตุ้นด้วย KOH ความเข้มข้น 10 โมลาร์

จาก รูปที่ 3.7 MNP-c ซึ่งสามารถดูดซับ paraquat ได้บางส่วน คาดว่ามาจากการเกิดอันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ บนโครงสร้างของ MNP-c ได้ แต่หลังการกระตุ้นด้วยกรด H_3PO_4 และ HCl พบว่าไม่สามารถดูดซับ paraquat ซึ่งคาดว่าเกิดจากไฮโดรเนียมไอออน (H^+)^(21,22) ของกรด H_3PO_4 และ HCl ส่งผลให้พื้นผิวของ MNP-c มีประจุบวก จึงเกิด electrostatic repulsion กับ ประจุบวกของ paraquat ได้

เมื่อทำการกระตุ้นด้วยเบส KOH พบว่า MNP-c ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH สามารถดูดซับ paraquat ในสารละลายได้หมด โดยคาดว่าเกิดจาก KOH กัดกร่อน MNP-c ส่งผลให้ MNP-c มีพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มขึ้นดังกล่าวไว้ในงานวิจัยของ Yanhui Wang และคณะ⁽²⁰⁾ อีกทั้ง KOH อาจทำให้พื้นผิวของ MNP-c มีออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น⁽²³⁾ ซึ่งสามารถเพิ่มแรงดึงดูดกับ paraquat ได้

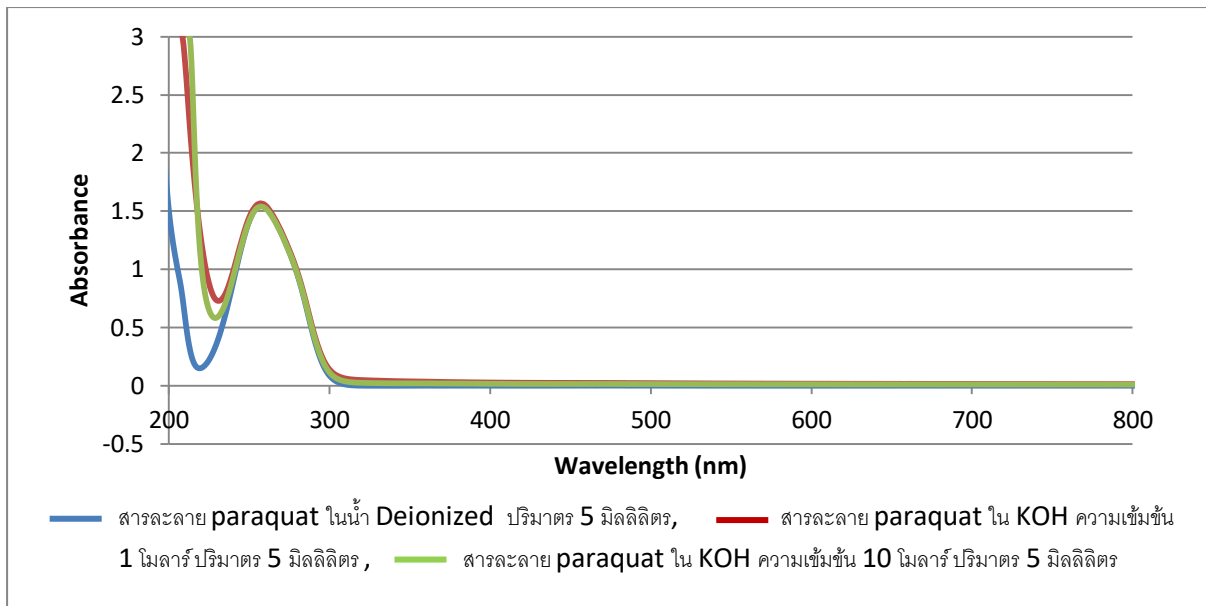
นอกจากนี้ จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของเบส KOH ที่ความเข้มข้นต่างกัน (ความเข้มข้น 1 และ 10 โมลาร์) สำหรับกระตุ้นพื้นผิว โดยการเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย paraquat เมื่อใช้ MNP-c ที่ได้รับการกระตุ้นแล้ว พบว่า MNP-c ทั้งสองสามารถดูดซับ paraquat ได้ด้วยประสิทธิภาพที่เท่ากัน (รูปที่ 3.8) ซึ่งบ่งชี้ว่าความเข้มข้น 1 โมลาร์ KOH เพียงพอต่อการเพิ่มประสิทธิภาพ MNP-c เพื่อดูดซับ paraquat



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 200-800 นาโนเมตร ของสารละลาย paraquat ความเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 10.0 มิลลิลิตร และ สารละลาย paraquat หลังถูกดูดซับด้วย MNP-c ที่กระตุ้นด้วย KOH ความเข้มข้น 1 และ 10 โมลาร์

3.5) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลาย paraquat

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.4 พบว่า KOH สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของ MNP-c ได้อย่างไรก็ตาม ได้มีรายงานว่าความเป็นเบสมีผลต่อการสลายตัวของ paraquat ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส⁽⁶⁾ ดังนั้นการทดลองนี้จึงทำการติดตามการสลายตัวของ paraquat โดยใช้หน้าที่แช่ MNP-c ที่ผ่านการกระตุ้นแล้ว มาเป็นตัวทำละลายในการเตรียมสารละลาย paraquat ซึ่งไม่พบการสลายตัวของ paraquat โดย pH ของน้ำที่แช่มีค่า pH เท่ากับ 9.66 และ 12.52 ตามลำดับ ดังนั้นความเข้มข้นของ KOH ไม่มีผลต่อปริมาณการสลายตัวของ paraquat เนื่องจากค่าการดูดกลืนแสงไม่แตกต่างกันดังรูปที่ 3.9 แต่ผู้วิจัยเตรียมสารละลาย paraquat ที่ไว้ 1 ชั่วโมง แล้วจึงทำการวัด ทำให้เวลาที่ใช้ในการศึกษาการสลายตัวน้อยกว่าเวลาที่ใช้ศึกษาการดูดซับ ดังนั้นอาจเป็นไปได้ว่า เมื่อเวลาผ่านไป paraquat เกิดการสลายตัวในภาวะต่าง จึงต้องศึกษาต่อไป



รูปที่ 3.9 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงช่วง UV-visible ของสารละลาย paraquat ในน้ำ Deionized ปริมาตร 5 มิลลิลิตร, ใน KOH ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร และ ใน KOH ความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร

บทที่ 4

สรุปผลการดำเนินงาน

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (Molecularly Imprinted Polymer: MIP) สำหรับดูดซับศึกษาสารกำจัดวัชพืช 2,4-dichlorophenoxyacetic acid เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ กระตุ้นพื้นผิวตัวดูดซับประเภทพอลิเมอร์ชนิดคาร์บอน Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine (MNP-c) ด้วยกรดและเบส เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของ MNP-c ในการดูดซับสารกำจัดวัชพืชพาราควอต สรุปได้ดังนี้

จากการทดลองเพื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล สรุปว่า ประสิทธิภาพของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล กับพอลิเมอร์ที่ไม่มีแบบโมเลกุล (Non-molecularly Imprinted Polymer: NIP) ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญซึ่งอาจจะเกิดจากจำนวนโมลของแม่แบบที่ใช้ในการสร้างพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลที่น้อยเกินไป ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาต่อไป

จากการทดลองเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับ paraquat ของ MNP-c (Carbon nanoporous melamine based polybenzoxazine) พบว่า H_3PO_4 และ HCl ไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ MNP-c ได้ สำหรับสารละลาย paraquat เมื่อเติม MNP-c ที่ถูกเพิ่มประสิทธิภาพด้วยสารละลาย KOH ลงไป หลังจากผ่านไป 24 ชั่วโมง พบว่า paraquat หดไปจากของเหลวที่กรองได้ อาจเป็นเพราะ paraquat ถูกดูดซับด้วย MNP-c หรือ paraquat เกิดการสลายตัว ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาต่อไป โดยความเข้มข้นของ KOH ไม่มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพ MNP-c และ ภายในเวลา 1 ชั่วโมง ความเป็นเบสในสารละลาย paraquat ไม่มีผลต่อการสลายตัวของ paraquat แต่อาจเป็นไปได้ว่าเมื่อเวลาผ่านไป paraquat เกิดการสลายตัวในภาวะต่าง ซึ่งต้องศึกษาต่อไป

ข้อเสนอแนะ

1. วิเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุลด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อศึกษาว่ามีโมเลกุลแม่แบบติดอยู่หรือไม่
2. ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ต่อ Glutaraldehyde ที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ MIP เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ
3. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ของพอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล โดยใช้สารละลาย 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ที่หลากหลายช่วงความเข้มข้น เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่น่าเชื่อถือ
4. ศึกษาผลของความเป็นเบสต่อการสลายตัวของ paraquat โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง เทากับเวลาที่ใช้ในการดูดซับ
5. ศึกษาลักษณะของพื้นผิวของ MNP-c ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH ด้วยเทคนิค SEM และ BET เพื่อเข้าใจกลไกในการเพิ่มประสิทธิภาพ ซึ่งจะสามารถนำไปวางแนวทางการศึกษา เบสชนิดต่างๆ ได้มากขึ้น
6. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพ MNP-c เพิ่มเติม ได้แก่ ระยะเวลาและอุณหภูมิที่ใช้กระตุ้น

เอกสารอ้างอิง

1. Y. Xiaoliang, G. Yonge, W. Chunming. (2012). "Fabrication of the Cu₂O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 530-539.
2. P. Sharma, S. Gandhi, A. Chopra, N. Sekar, C. Raman Suri. (2010). "Fluoroimmunoassay based on suppression of fluorescence self-quenching for ultra-sensitive detection of herbicide diuron." *Analytica Chimica Acta*, 676(1-2), 87-92.
3. F. Ahmadi, Y. Assadi, S.M.R. Milani Hosseini, M. Rezaee. (2006). "Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography- flame photometric detector." *Journal of Chromatography A*, 1101, 307-312.
4. หนังสือเผยแพร่ทางวิชาการของสารเคมีเฉพาะเรื่อง 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก. (2553). "2,4-dichlorophenoxyacetic acid." (ออนไลน์) เข้าถึงได้ที่ <http://infofile.pcd.go.th/haz/82-2,4-D.pdf?CFID=2438713&CFTOKEN=24890175> (วันที่ 2 กันยายน 2562)
5. T. Trakulsuchurijchok, T. Tanghom. (2549). "Synthesis and Evaluation of a Cholesterol-Imprinted Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Prepared by Suspension Polymerization." *Burapha Science Journal*, 1, 3-10.
6. Paraquat. (2016). "Paraquat in soil." (ออนไลน์) เข้าถึงได้ที่ <https://paraquat.com/en/use/agronomy/paraquat-soil> (วันที่ 13 เมษายน 2563)
7. M. Kitakouji, T. Miyoshi, M. Tanada, T. Nakamura. (1989). "In vitro adsorption removal of paraquat by activated carbon and cation exchange resin." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 42(6), 4861.
8. B. Maximiliano, Pablo C. Schulz. (2011). "Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania: Effects of pH, ionic strength and temperature." *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1), 355-361.
9. R. Onnicha, N. Worawut, C. Thanyalak. (2018). "The Nanoporous Carbon Derived from Melamine Based Polybenzoxazine and NaCl Templating." *Key Engineering Materials*, 779, 129-136.
10. Z. Heidarnejad, M. Hadi Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää. (2020). "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review." *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415.

11. H. El Harmoudia, L.El Gainia, E.Daoudia, M.Rhazib, Y.Boughalebc, M.A. El Mhammedid, A. MigalskaZalase, M. Bakasse. (2014). "Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties." *Optical Materials*, 36(9), 1471-1477.
12. W. Yingying, Y. Chunwei, Z. Jun, Z. Caiqiong, L. Xiaoshan, Z. Tianli. (2015). "Determination of 2, 4-D in Water Samples by Salting-Out Assisted Liquid-Liquid Extraction-UV-Vis." *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, 2(3), 8-13.
13. C. Thammakhet, P. Kanatharana. (2012). "Nanomaterials for the Development of Sorbent Based Extraction Techniques." *The Journal of KMUTNB*, 23, 513-524.
14. V. A. Khalafa, V. O. Turchina, A. P. Grin'kob, V. N. Zaitseva (2009). "Solid-Phase Extraction Preconcentration of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Silica with Immobilized Polyethoxylated Isooctylphenol Groups." *Journal of Analytical Chemistry*, 64(2), 110-115.
15. M.Monier, A.M.A. El-Sokkary. (2010). "Preparation of molecularly imprinted cross-linked chitosan/glutaraldehyde resin for enantioselective separation of l-glutamic acid." *International Journal of Biological Macromolecules*, 47(2), 207-213.
16. P. Paixão, P. Costa, T. Bugalho, C. Fidalgo. (1997). "Simple method for the determination of paraquat in plasma." *Journal of Chromatography B*, 775(1), 109-113.
17. K. Zhang, Z. Shang. (2019). "Polybenzoxazine: A smart polymer for novel environmental and catalytic applications." *Smart Polymer Catalysts and Tunable Catalysis*, 95-114.
18. M. Arslan, B. Kiskan, Y. Yagci. (2017). "Recycling and Self-Healing of Polybenzoxazines with Dynamic Sulfide Linkages." *Scientific Reports*, 7, 5207.
19. O. Bruggemann, A. Visnjevski, R. Burch, P. Patel. (2004). "Selective extraction of antioxidants with molecularly imprinted polymers." *Analytica Chimica Acta*, 504, 81-88.
20. W. Yanhui, D. Liyan, L. Guiping, W. Meng, J. Xingbi, B. (2019). "Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbons Derived from Polybenzoxazine for Enhanced Supercapacitor Performance." *Nanomaterials*, 9(1), 131.

21. J. Paul Chen, W. Shunnian. (2004). "Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties." *Langmuir*, 20, 2233-2242.
22. L. Haizhen, S. Zebin, L. Zhang, Y. Tian, C. Gujia, Y. Shiqiang. (2016). "A cost-effective porous carbon derived from pomelo peel for the removal of methyl orange from aqueous solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489, 191-199.
23. W. Jia-Yu, M. Gamal Mohamed, K. Shiao-Wei. (2017). "Directly synthesized nitrogen-doped microporous carbons from polybenzoxazine resins for carbon dioxide capture." *Polymer Chemistry*, 8, 5481.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวสิรินดา หอมทอง เกิดเมื่อวันที่ 7 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดพังงา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนตะกั่วป่าเสนานุกูล จังหวัดพังงา เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 24/2 ตำบล บางนายสี อำเภอ ตะกั่วป่า จังหวัด พังงา รหัสไปรษณีย์ 82110 อีเมล sirinda.7541@gmail.com