



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ทุนวิจัย
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

เมโซพอร์สซิลิกาโดยปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมธิล-4-สเตียโรอิล
-5-ไพราโซโลน สำหรับซิลิเดเฟสเอ็กซ์แทรกชัน
ของโลหะจากสารละลายเอเคเวียส

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดย

อมราวรรณ อินทศิริ

สิงหาคม 2546

จท
วท 15
013281



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

เมโซพอร์สซิลิกาโคปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมทิล-4-เตติโรอิล-5-ไพราโซโลน
สำหรับโซลิดเฟสเอ็กซ์แทรคชันของโลหะจากสารละลายเอเควียส

สถาบันวิทยบริการ
โดย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ดร. อมรรารณ อินทศิริ

สิงหาคม 2546

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (ปีการเงิน 2545 ครั้งที่ 2) และทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ (ปีการเงิน 2546 ครั้งที่ 2) ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอบคุณ ร.อ. เรืองศักดิ์ อยู่ชา นิสิตผู้ช่วยวิจัย รวมทั้งนิสิตปริญญาตรี โทและเอก ผู้เป็นสมาชิกใน Solid-Phase Extraction Group ทั้งอดีตและปัจจุบันทุกท่าน ที่ได้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำโครงการวิจัยนี้ทั้งในด้านแรงงานและแรงใจ

ท้ายที่สุด ผลงานวิจัยนี้คงจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าขาดความเข้าใจและอดทน รวมทั้งการสละเวลาในการอยู่ร่วมกันของสมาชิกครอบครัวอินทศิริและครอบครัวเข้มไผ่ทุกท่าน

เลขหมู่	๑พ
	๖๓ 15
เลขทะเบียน	013281
วัน, เดือน, ปี	๑ ก.ค. 50

สถาบันวิจัยสารวัตร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อภาษาไทย

ชื่อโครงการวิจัย เมโซพอร์สซิงเกิลโคปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมธิล-4-สเทียโรอิล-5-ไพราโซโลน สำหรับโซลิดเฟสเอ็กซ์แทรคชันของโลหะจากสารละลายเอเควีเอส

ชื่อผู้วิจัย ดร. อมรवारณ อินทศิริ

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ สิงหาคม 2546

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิงเกิลโคปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมธิล-4-สเทียโรอิล-5-ไพราโซโลน (HPMSP) ผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยมีปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของโมเลกุลที่ใช้โคป จากนั้นได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอร์สซิงเกิลโคปด้วย HPMSP ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค XRD, BET, laser diffraction และ TGA ผลที่ได้ปรากฏว่าการใช้ 0.1 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ปริมาณ HPMSP เท่ากับ 0.06 โมลในการสังเคราะห์ ได้เมโซพอร์สซิงเกิลโคปด้วย HPMSP ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกและมีการกระจายของขนาดรูพรุนและการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ เมื่อทำการศึกษาศามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu(II) ของเมโซพอร์สซิงเกิลโคปชนิดนี้ พบว่าสามารถดูดซับ Cu(II) ได้ถึง 0.21 mol/kg ในสภาวะที่มี 0.1 M NaNO₃ ร่วมอยู่ด้วย การศึกษาผลกระทบของปริมาณซิงเกิล, ไอออนรบกวนชนิดอื่น, ความเข้มข้นของสารละลายโลหะและค่า pH ที่มีต่อการสกัด Cu(II) ได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดซับโลหะของซิงเกิลมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิงเกิลที่ใช้ในการสกัดและ pH ของสารละลายโลหะที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะชนิดอื่นเพิ่มเติมด้วย ได้แก่ Ni(II) และ Co(II) และพบว่า เมโซพอร์สซิงเกิลโคปด้วย HPMSP เป็นตัวดูดซับที่ดีสำหรับธาตุทั้งสองชนิด การศึกษาการดีซอร์พชันโลหะพบว่าต้องใช้ 1 M HNO₃ ในการดีซอร์พโลหะทั้งสามชนิดออกจากโคปซิงเกิล ทั้งนี้เป็นผลมาจากความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Project Title 1-Phenyl-3-Methyl-4-Stearoyl-5-Pyrazolone (HPMSP) Doped Mesoporous Silica for Solid Phase Extraction of Metal from Aqueous Solution

Name of the Investigator Dr. Amarawan Intasiri

Year August 2003

Abstract

The research project is aimed at studying the appropriate conditions for synthesis of HPMSP doped mesoporous silica via a sol-gel process. The effects of catalyst concentration and amount of doping molecule were examined. The physical properties of HPMSP doped mesoporous silica were studied by XRD, BET, laser diffraction and TGA. The results showed that the HPMSP doped mesoporous silica synthesized from 0.1 M NaOH and 0.06 moles HPMSP was crystalline silica with narrow pore size distribution and narrow particle diameter distribution. The complexation ability of these mesoporous silica with respect to Cu(II) was studied. A Cu(II) sorption capacity of 0.21 mol/kg was obtained in a 0.1 M NaNO₃ medium. The effects of silica quantity, interfering ions, metal concentration and pH values on extraction of Cu(II) were also investigated. The studies revealed that metal sorption onto HPMSP doped mesoporous silica increased as the silica quantity and pH value increased. Further, the extraction behavior for other metals, Ni(II) and Co(II), was studied. The results indicated that HPMSP doped mesoporous silica was also a good sorbent for Ni(II) and Co(II). The study on metal desorption showed that 1 M HNO₃ solution was required to quantitatively release the metals from the doped silica due to the great stability of the complex.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
รายการตารางประกอบ	vi
รายการภาพประกอบ	vii
รายการสัญลักษณ์	ix
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1. ชิลิกา	1
1.2. สารอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ชิลิกา	3
1.3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
วัตถุประสงค์ของโครงการ	5
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	6
การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมโซพอร์สชิลิกาโคปด้วย HPMSP	6
การศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะทรานซิชันของชิลิกา	9
บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	10
การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมโซพอร์สชิลิกาโคปด้วย HPMSP	10
- ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	10
- ปริมาณของโมเลกุลที่ใช้โคป	16
การศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะทรานซิชันของชิลิกา	27
- การสกัดโลหะ	27
- การดีซอร์ฟโลหะ	40
บทที่ 4 ข้อสรุป	43
4.1. สรุปผลการวิจัย	43
4.2. ข้อเสนอแนะ	43
เอกสารอ้างอิง	45
ภาคผนวก	46

รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
2.1	อัตราส่วน โมลขององค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา	6
3.1	อัตราส่วน โมลของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica	10
3.2	ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาที่ได้จากการเผาและค่าที่ได้จากการคำนวณ	11
3.3	พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน	14
3.4	ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาที่ได้จากการเผาและค่าที่ได้จากการคำนวณ	17
3.5	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับการสูญเสียน้ำหนักซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0 และ 0.06	19
3.6	พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้อัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS ค่าต่างๆ	21
3.7	ระยะระหว่างระนาบของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน	24
3.8	ผลการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่มาจากการสังเคราะห์ในแต่ละครั้ง	28
3.9	ผลการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่มาจากการสังเคราะห์ครั้งเดียวกัน	28
ผ.1	ตัวอย่างปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica	46

รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
1.1 ลักษณะ โครงสร้างของซิลิกา	1
1.2 สูตร โครงสร้างของ 1-ฟีนิล-3-เมทิล-4-สเทียโรอิล-5-ไพราโซโลน (HPMSP)	4
2.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาทั้ง 2 ชนิด	7
3.1 N_2 adsorption-desorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน	12
3.2 BJH pore size distribution ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน	13
3.3 การกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกาที่เตรียมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน	14
3.4 ปริมาณ Cu^{2+} ที่ถูกสกัด โดย HPMSP doped mesoporous silica ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ NaOH ปริมาณต่างๆ	15
3.5 TGA และ DTG ของซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0	18
3.6 TGA และ DTG ของซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0.06	18
3.7 N_2 adsorption-desorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้อัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS ค่าต่างๆ	20
3.8 BJH pore size distribution ของซิลิกาที่เตรียมขึ้นจากการใช้ปริมาณ HPMSP ต่างกัน	21
3.9 การกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน	22
3.10 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMSP/TEOS ค่าต่างๆ กัน	23
3.11 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน	25
3.12 ปริมาณ Cu^{2+} ที่ถูกสกัด โดยซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน	26
3.13 ผลของปริมาณ HPMSP doped mesoporous silica ต่อการสกัด Cu^{2+}	29
3.14 ผลของเกลือไนเตรตต่อการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica	30

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.15 ผลของความเข้มข้น NaNO_3 ต่อการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica	31
3.16 ความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica	32
3.17 ผลของ pH ต่อการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica	33
3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การกระจายกับค่า pH ที่สภาวะสมดุลในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica, HPMSF doped microporous silica และการสกัด Cu^{2+} ด้วยสารละลาย HPMSF ในโทลูอีน	34
3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกา ณ เวลาใดๆ ต่อค่าการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่สภาวะสมดุลกับเวลาที่ใช้ในการสกัด	35
3.20 ผลการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ non-doped mesoporous silica และ HPMSF doped mesoporous silica ในสภาวะที่สารละลายโลหะมีหรือไม่มี NaNO_3 ปนอยู่	37
3.21 ความสามารถในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica	38
3.22 ผลของ pH ต่อการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica	39
3.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิลิกา ณ เวลาใดๆ ต่อค่าการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิลิกาที่สภาวะสมดุลกับเวลาที่ใช้ในการสกัด	40
3.24 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica โดยใช้กรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกกับเวลาที่ใช้ในการดีซอร์ฟ	41
3.25 ผลของความเข้มข้นของ HNO_3 ต่อการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica	41

รายการสัญลักษณ์

CMC	Critical micellar concentration
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
EDTA	Ethylenediamine tetraacetic acid
EtOH	Ethanol
HPMSP	1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone
LLE	Liquid-liquid extraction
MeOH	Methanol
SPE	Solid-phase extraction
TEOS	Tetraethoxysilane



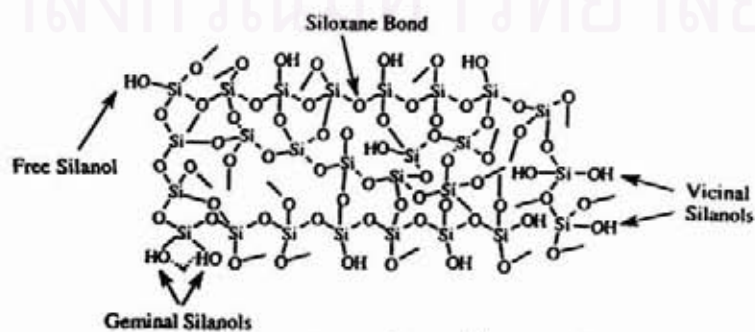
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1 บทนำ

ในปัจจุบันเทคนิคโซลิดเฟสเอ็กซ์แทรกชัน (solid-phase extraction, SPE) เป็นเทคนิคที่กำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมากและเข้ามาแทนที่เทคนิคลิกวิด-ลิกวิดเอ็กซ์แทรกชัน (liquid-liquid extraction, LLE) [1-5] เนื่องจากเทคนิค SPE มีข้อได้เปรียบ คือ ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ทำให้ประหยัดและเป็นผลดีต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม สามารถนำมาประยุกต์ใช้ต่อกับเครื่องตรวจวัดได้สะดวกจึงทำงานได้อย่างต่อเนื่องและทราบผลได้รวดเร็ว เป็นการประหยัดเวลาในการวิเคราะห์ ดังนั้นการพัฒนาวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ (support) อันเป็นองค์ประกอบหลักของเทคนิค SPE จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ชนิดของตัวรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ ซิลิกา (silica) เนื่องจากมีข้อได้เปรียบวัสดุชนิดอื่นหลายประการ กล่าวคือ ซิลิกามีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) จึงเหมาะกับการใช้งานกับสารตัวอย่างที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ดีโดยวัสดุไม่เกิดการบวม (swelling) นอกจากนี้ยังทนต่อสารเคมีและแรงกระทำเชิงกล สามารถใช้งานได้ดีในช่วง pH ที่กว้างและโดยเฉพาะที่ pH ต่ำ จึงเหมาะกับการใช้งานกับสารตัวอย่างเช่นน้ำเสียที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม ซิลิกาที่มีใช้ในเชิงการค้าในปัจจุบันนั้นยังขาดความเฉพาะเจาะจง (selectivity) โดยเฉพาะในการวิเคราะห์สารตัวอย่างเชิงสิ่งแวดล้อมที่มีธาตุต่างๆ ปนกันอยู่หลายชนิด ดังนั้นการเพิ่มคุณสมบัติความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกาเพื่อให้สามารถใช้งานได้ตามต้องการจึงมีความสำคัญมาก

1.1. ซิลิกา

ซิลิกา (SiO_2) มีโครงสร้างประกอบด้วย ซิลิกอนและออกซิเจนที่จัดเรียงตัวในรูปแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) แผ่ขยายออกไปแบบ 3 มิติ จนเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่แข็งแรง มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งที่มีรูพรุน (pore) ซิลิกาประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ 2 หมู่ ได้แก่ siloxane bond (Si-O-Si) และ silanol group (Si-OH) โดยเฉพาะ silanol group เป็นหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน โดยหมู่ silanol ยังสามารถแบ่งออกได้เป็น free silanol, geminal silanol และ vicinal silanol ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกา

โดยทั่วไป ซิลิกาสามารถแบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ๆ ตามเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น

1. แบ่งตามขนาดของรูพรุน (pore size) ซึ่งเป็นการแบ่งตาม IUPAC ได้แก่
 - 1.1. Microporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 nm
 - 1.2. Mesoporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 nm ถึง 50 nm
 - 1.3. Macroporous silica คือ ซิลิกาที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมากกว่า 50 nm
2. แบ่งตามลักษณะการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ได้แก่
 - 2.1. Amorphous silica คือ ซิลิกาที่การจัดเรียงตัวในโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ
 - 2.2. Crystalline silica คือ ซิลิกาที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ

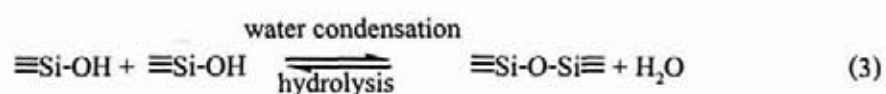
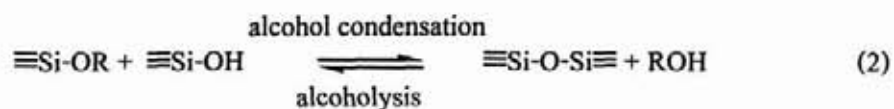
การสังเคราะห์ซิลิกาสามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการ โซล-เจล (sol-gel process) [6] เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวกและใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่ไม่รุนแรง ทำให้สามารถควบคุมปัจจัยในการสังเคราะห์ได้ง่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างของซิลิกา เช่น pH, ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) และอัตราส่วนของสารตั้งต้น เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ซิลิกา มีดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำกับซิลิกอนอัลคอกไซด์ (silicon alkoxide) โดยหมู่แอลคิล (alkyl) ของซิลิกอนอัลคอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ silanol group และได้แอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม (by-product) ดังสมการที่ 1 ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้เร็วขึ้นโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



2. ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดย silanol group ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นดังสมการที่ 2 หรือทำปฏิกิริยากันเองดังสมการที่ 3 ทำให้ได้ siloxane bond



สำหรับสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา ได้แก่ tetraethoxysilane (TEOS) โดยมีตัวทำละลายได้แก่ เมทานอล (methanol) หรือเอทานอล (ethanol) ซึ่งช่วยให้ซิลิกอนอัลคอกไซด์รวมตัวกับน้ำได้ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อาจเป็นกรดหรือเบสก็ได้ การสังเคราะห์แบบนี้ทำให้ได้ไมโครพอร์ซิลิกา นอกจากนี้อาจมีการเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ลงไปด้วย เพื่อช่วยป้องกันการแตก (cracking) ของซิลิกาในขั้นตอนการทำให้แห้ง (drying) ถ้าเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่มากกว่าค่า Critical Micellar Concentration (CMC) ของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้นๆ จะทำให้ได้เมโซพอร์ซิลิกา เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) ให้กับซิลิกาด้วย ในขณะที่มีการสร้างโครงร่างตาข่ายของซิลิกา ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ได้แก่ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) โดยสารนี้มีค่า CMC เท่ากับ 8.5×10^{-4} M [7]

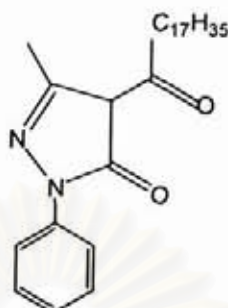
เมโซพอร์ซิลิกาเป็นตัวรองรับชนิดใหม่ที่น่าสนใจสำหรับงานทางด้านการวิเคราะห์ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ โดยโครงสร้างและขนาดของรูพรุนของเมโซพอร์ซิลิกาขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น [8]

อย่างไรก็ตาม ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ยังคงขาดความเฉพาะเจาะจง จึงจำเป็นต้องมีการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกาเพื่อเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการนำไปใช้งาน โดยเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกาได้แก่ เทคนิคการ โด๊ป (doping technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยกระบวนการโซล-เจลในการเติมหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการลงในซิลิกาภายในขั้นตอนเดียว โดยโมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นตัวสกัด (extractant molecule) จะถูกเติมเข้าไป (incorporate) ในขณะที่เกิดการสร้างโครงร่างตาข่ายของซิลิกา จึงอาจช่วยลดปัญหาในการหลุดออกของโมเลกุลที่ถูกเติมเข้าไปได้ ทำให้ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียร นอกจากนั้นการสังเคราะห์ยังทำได้ง่าย ใช้สภาวะที่ไม่รุนแรงและสามารถประยุกต์ใช้กับโมเลกุลอินทรีย์ได้หลายประเภท โดยที่หมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นยังสามารถคงสมบัติเดิมไว้ได้แม้อยู่ในซิลิกา

1.2. สารอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา (doping molecules)

สารอินทรีย์ที่ใช้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ 1-ฟีนิล-3-เมธิล-4-สเตียโรอิล-5-ไพราโซโลน (1-Phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone, HPMSP) (รูปที่ 1.2) เนื่องจากเป็นโมเลกุลที่มีคุณสมบัติเฉพาะเจาะจงต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทรานซิชัน แม้ในสภาวะที่มีความเป็นกรดสูง [9-11] งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาโด๊ปด้วย 1-ฟีนิล-3-เมธิล-4-สเตียโรอิล-5-ไพราโซโลน (HPMSP doped mesoporous silica) เพื่อนำไปใช้ในงานทางด้าน โอลิโกนิวคลีโอไทด์ของโลหะจากสารละลายเอควิวส รวม

ทั้งปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะทรานซิชันของโคปเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 1.2 สูตร โครงสร้างของ 1-ฟีนิล-3-เมธิล-4-สเตียโรอิล-5-ไพราโซโลน (HPMSP)

1.3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 1992 O.Lev [12] ได้เสนอวิธีการใหม่ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้กับซิลิกา เรียกว่า การโคป (Doping) วิธีนี้ทำได้โดยอาศัยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) ช่วยในการสังเคราะห์ ต่อมา M. A. Zaitoun และคณะ [13] ได้สังเคราะห์ไมโครพอร์สซิลิกาโคปด้วยเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกแอซิด (Ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA) และนำโคปไมโครพอร์สซิลิกาที่ได้ไปศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ EDTA ที่โคปอยู่ในไมโครพอร์สซิลิกา พบว่า EDTA ที่ถูกโคปในซิลิกายังคงสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้ และยังมีประสิทธิภาพในการสกัดโลหะดีกว่าและรวดเร็วกว่าสารละลาย EDTA

สำหรับเมโซพอร์สซิลิกานั้น ได้เริ่มมีการสังเคราะห์ขึ้นในปี ค.ศ. 1992 เช่นกัน โดยทีมผู้วิจัยจากบริษัทโมบิล ประเทศสหรัฐอเมริกา [14] เมโซพอร์สซิลิกาที่เตรียมขึ้นนี้มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งการสังเคราะห์ทำได้โดยอาศัยโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่เป็นสารลดแรงตึงผิว ทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) ของโมเลกุลเพื่อให้ได้ซิลิกาที่มีขนาดของรูพรุนอยู่ระหว่าง 2-50 nm และจากการศึกษาของ Edler และคณะ [8] พบว่า โครงสร้างและขนาดของรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิกาขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณของตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น

ต่อมา ได้มีผู้ศึกษาถึงการเติมหมู่ Octyldimethyltrichlorosilane ให้กับเมโซพอร์สซิลิกาโดยใช้วิธีการพดิงค์ แล้วนำซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นี้ไปศึกษาความสามารถในการดูดซับและประสิทธิภาพในการแยกโมเลกุลอินทรีย์ เพื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการใช้คอลัมน์ Hypersil-C8 ที่มีขายทางการค้า พบว่า เมโซพอร์สซิลิกามีความสามารถในการดูดซับและประสิทธิภาพในการแยกที่ดีกว่า [15] และในงานวิจัยของ J.Seneviratne และคณะ [16] ซึ่งเปรียบเทียบความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของเมโซพอร์สซิลิกากับไมโครพอร์สซิลิกา ที่ได้ผ่านการเติมหมู่ฟังก์ชันโดยวิธีการพดิงค์ด้วย

สารไดเอทิลนไทรเอมม (Diethylenetriamine) พบวามโพรธซชลททที่เตรยมไดมความสามารถนการคูดซบ Cu^{2+} ดกกวามโครพรธซชลท

นส่วนที่เกยวซองกบมอเลกุล 1-ฟนล-3-เมธล-4-สเดยรอลล-5-พรอาโซลอน (HPMSP) A. Tong และคณะ [17-18] ไดทาการศึกษาถนความสามารถและสมบตในการสกัดโลหะของมโครพรธซชลท ที่ไดผานกระบวนการเตรยมพงกซันดววยวธมเพรกเนซันดววยสารละลายของ HPMSP เขาพบวาชลททที่เตรยมไดมความสามารถนการสกัดไอออนของคอปเปอร์ โคนอลด และนลเกล อยางไรก็ตาม ความเสถยรของวสตุที่ไดซงมมนอย ตอมา A.Intasiri [19] ไดทาการสงเคราะหามโครพรธซชลทคอปดววย HPMSP ไดสำเร็จ จากนซงไดทาการศึกษาสมบตรวทงประสทธภาพนการสกัดโลหะทรานซซันของวสตุนี้ และพบวาคอปมโครพรธซชลทสามารถสกัด Cu^{2+} , Co^{2+} และ Ni^{2+} ได 0.04, 0.03 และ 0.04 mol/kg ตามลำดับ นอกจากนี้ผู้วชยคนเดยวกันซงไดแสดงใหเห็นถนการนำวสตุดงกล่าวไปประกยคใในงานทางดานพรคอนเซนเตรซัน (preconcentration) กบน้ำดวอยางจรจจากสเงวคถอมอถดว

A. Intasiri และคณะ [20] ซงไดศึกษาถนความเป็นไปไดนการเตรยมมโครพรธซชลทคอปดววย HPMSP และการนำวสตุดงกล่าวไปใในงานดานการสกัดสารละลายโลหะ อยางไรก็ตามงานวชยดงกล่าวซงมไดศึกษาถนสภาวะที่เหมาะสมนการสงเคราะหเพอใหไดคอปพรธซชลทที่มีประสทธภาพนการสกัดโลหะสูงที่สุด ส่วนอทธพลของปจยดางๆ ที่มีผลตอการสกัดโลหะก็ซงมไดศึกษาซงกัน

วตุประสงคของโครงการ

1. เพอศึกษาวธการสงเคราะหมโครพรธซชลทคอปดววย 1-ฟนล-3-เมธล-4-สเดยรอลล-5-พรอาโซลอน สําหรบนําไปใงานดาน ซลลคเฟสเอถกซแทรคซันของโลหะจากสารละลายเอเคยวซ
2. เพอศึกษาถนปจยดที่มีผลตอสมบตและประสทธภาพนการสกัดโลหะทรานซซันของคอปมโครพรธซชลทที่สงเคราะหได

บทที่ 2 วิธีการวิจัย

โครงการวิจัยนี้แบ่งขั้นตอนการวิจัยออกเป็น 2 ขั้นตอนหลัก ดังนี้

1. การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกาโคปด้วย HPMSP

มีปัจจัยที่ใช้ในการศึกษา 2 หัวข้อ ได้แก่

1.1. ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

งานวิจัยนี้ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ซิลิกา โดยความเข้มข้นที่ใช้ในการศึกษามีค่าตั้งแต่ 0.01 M จนถึง 0.1 M

1.2. ปริมาณของโมเลกุลที่ใช้โคป (Doping molecule)

ปริมาณของ HPMSP ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่าตั้งแต่ 0.04 โมลจนถึง 0.09 โมล ต่อการสังเคราะห์ซิลิกา 1 โมล

ซึ่งขั้นตอนการศึกษาในแต่ละหัวข้อแบ่งออกเป็น

การสังเคราะห์

การสังเคราะห์ซิลิกาในแต่ละครั้ง ใช้อัตราส่วนในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ซิลิกาจำนวน 0.025 โมล และได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่ไม่ผ่านการเติมหมู่ฟังก์ชัน (Non-doped mesoporous silica) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับ ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา

สาร	Tetraethylorthosilicate (TEOS)	H ₂ O*	CTAB	Methanol (MeOH)
จำนวนโมล	1	140	0.18	13

* อยู่ในรูปของสารละลาย NaOH

โดยวิธีสังเคราะห์มีรูปแบบดังนี้

เติมสารละลาย NaOH ลงในขวดแก้วสำหรับสังเคราะห์ที่บรรจุ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเติมเมทานอลและ HPMSP ลงในสารละลายดังกล่าว คนต่ออีก 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิเดียวกัน แล้วจึงเติม TEOS ลงไป จะสังเกตเห็นสารละลายขุ่นเกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 2-3 นาที คนสารละลายต่อที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและที่อุณหภูมิห้องอีก 24 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ จากนั้นกรองเพื่อแยกซิลิกาออกมา ล้างด้วยน้ำและสารละลายกรดไนตริก 0.001 M จนกระทั่งของเหลวที่ได้จากการล้างมี

สมบัติเป็นกลาง (วัดด้วย pH meter) นำของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์ (ซึ่งเรียกว่า สารละลาย Supernatant) และของเหลวจากการล้าง (เรียกว่า น้ำล้าง) ไปวัดหาปริมาณ HPMSF ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ส่วนซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ให้นำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 1 คืน ก่อนที่จะนำไปศึกษาต่อในขั้นตอนต่อไป วิธีการสังเคราะห์ดังกล่าว สามารถสรุปเป็นแผนผังได้ดังนี้



รูปที่ 2.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาทั้ง 2 ชนิด

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของซิลิกา

ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งที่ผ่านการเติมหมู่ฟังก์ชัน (HPMSF doped mesoporous silica) และไม่ผ่านการเติมหมู่ฟังก์ชัน (Non-doped mesoporous silica) จะถูกนำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพด้านต่างๆ ได้แก่

- ปริมาณสารอินทรีย์ (organic matters) ที่มีอยู่ในซิลิกา ตรวจสอบโดยใช้วิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) แล้วเทียบปริมาณที่ได้กับค่าที่ได้จากการคำนวณ รายละเอียดของวิธีการทดลองเป็นดังนี้

ชั่งซิลิกา 0.3 g ใส่ลงในถ้วยครุชเบิ้ล นำไปเผาที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนักของสารที่เหลืออยู่หลังการเผา

- ปริมาณ HPMSF ในซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงได้ (Accessible HPMSF)

เนื่องจาก HPMSF ที่ถูกโคปในซิลิกาทั้งหมด อาจมีบางส่วนที่ไม่สามารถสัมผัสกับสารละลายได้ เช่น โมเลกุล HPMSF ที่อยู่ในรูปิด (closed pore) ดังนั้นการหาปริมาณของ accessible HPMSF จึงอาจเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยให้ทราบปริมาณที่แท้จริงของ HPMSF

ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ อันจะนำมาซึ่งประสิทธิภาพที่แท้จริงของ HPMSP doped mesoporous silica เมื่อถูกนำไปใช้งาน

การหาปริมาณ Accessible HPMSP ทำได้โดยใช้วิธีการสกัด HPMSP doped mesoporous silica ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ผสม ซึ่งมีวิธีการทดลองดังนี้

ปีเปิดตัวทำละลายผสมระหว่าง heptane:ethanol (1:1) 25 ml ใส่ลงในขวดแก้วที่บรรจุ HPMSP doped mesoporous silica 0.05 g คนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นแยกสารละลายไปวิเคราะห์หาปริมาณ HPMSP โดยใช้เทคนิค UV-Visible spectroscopy

- ลักษณะความเป็นรูพรุน (porosity) ขนาดของรูพรุน (pore size) พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ตรวจสอบโดยใช้ nitrogen adsorption-desorption measurement กับสารตัวอย่าง(ซิลิกา)ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูง
- ขนาดของอนุภาค (volume mean diameter or particle size) ตรวจสอบโดยใช้เทคนิค Laser diffraction
- ลักษณะความเป็นผลึก ตรวจสอบโดยใช้เทคนิค X-ray diffraction

การศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะทรานซิชัน

ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้ง HPMSP doped mesoporous silica และ Non-doped mesoporous silica จะถูกนำไปศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะเพื่อหาซิลิกาที่เหมาะสมที่จะนำไปศึกษาทางลึกต่อไป โดยไอออนของโลหะที่ใช้ในการศึกษาค้างนี้ ได้แก่ Cu^{2+} เนื่องจากเป็นโลหะที่ HPMSP มีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ในการเกิดเป็นสารประกอบมากที่สุด

สำหรับทุกการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะ ได้มีการควบคุมอุณหภูมิตลอดการทดลองให้เท่ากับ 25°C โดยใช้อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Thermoregulated bath) และมีขั้นตอนในการศึกษาดังนี้

ปีเปิดสารละลายโลหะ 25 ml ใส่ลงในขวดแก้วที่บรรจุซิลิกา 0.2 g คนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเซนติฟิวจ์เพื่อแยกสารละลายใสออกไปวัดค่า pH และปริมาณของไอออนโลหะที่เหลืออยู่ด้วยเครื่อง Atomic absorption spectrometer (AAS) เปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าเริ่มต้น

2. การศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะทรานซิชันของซิลิกา
วิธีการทดลองเป็นเช่นเดียวกันกับการศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะทรานซิชันในหัวข้อที่ 1 ข้าง
ต้น

2.1. การสกัดโลหะ (Metal extraction)

ได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 หัวข้อหลัก ดังนี้

2.1.1. ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัด Cu^{2+}

มีปัจจัยที่ทำการศึกษาดังนี้

2.1.1.1. Reproducibility ของการสังเคราะห์และการสกัด

2.1.1.2. ปริมาณซิลิกาที่ใช้ในการสกัด ได้ทำการศึกษาโดยใช้ปริมาณซิลิกาดังแต่ 0.1 – 0.5
กรัม

2.1.1.3. ผลกระทบของไอออนอื่นที่มีในสารละลายโลหะ ได้ศึกษาถึงผลของ NaNO_3 , KNO_3
และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่มีต่อการสกัดโลหะของซิลิกา

2.1.1.4. ความเข้มข้นของ NaNO_3 ตั้งแต่ 0-1 M

2.1.1.5. ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Cu^{2+} ตั้งแต่ 150-400 ppm

2.1.1.6. pH ของสารละลาย Cu^{2+} ตั้งแต่ pH 0.36-2.58

2.1.1.7. การหาค่าคงที่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออน

2.1.1.8. เวลาในการสกัด ตั้งแต่ 0-700 นาที

2.1.2. ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+}

มีปัจจัยที่ทำการศึกษาดังนี้

2.1.2.1. ชนิดของสารละลายที่ใช้ (medium) ได้แก่ สารละลายโลหะในน้ำ, สารละลายโลหะ
ใน 0.1 M NaNO_3 , สารละลายโลหะใน 0.01 M HNO_3 และสารละลายโลหะใน 0.01
M HNO_3 ที่มี 0.1 M NaNO_3 อยู่ด้วย

2.1.2.2. ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะ ตั้งแต่ 200-600 ppm

2.1.2.3. pH ของสารละลายโลหะ ตั้งแต่ pH 2.4-5.7

2.1.2.4. เวลาในการสกัด ตั้งแต่ 0-700 นาที

2.2. การดีซอร์ฟโลหะ (Metal desorption)

2.2.1. การดีซอร์ฟคอปเปอร์

ศึกษาความเป็นไปได้ในการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica โดย
ใช้ HNO_3 และ HCl รวมทั้งหาเวลาที่เหมาะสมต่อการดีซอร์ฟคอปเปอร์

2.2.2. การดีซอร์ฟนิกเกิลและ โคบอลต์

บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

1. การหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาโคปด้วย HPMSF

1.1. ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

1.1.1. การสังเคราะห์

ในการสังเคราะห์ HPMSF doped mesoporous silica นี้ ได้เลือกใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยค่าความเข้มข้นของ NaOH ที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ 0.01, 0.05, 0.075 และ 0.10 M และมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นดังนี้

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนโดยโมลของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ HPMSF doped mesoporous silica

สาร	TEOS	H ₂ O*	CTAB	MeOH	HPMSF
จำนวน โมล	1	140	0.18	13	0.06

* อยู่ในรูปของสารละลาย NaOH

จากการสังเคราะห์พบว่า เวลาในการเกิดอนุภาคซิลิกานั้นแปรผันตามความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าใช้ NaOH 0.10 M ในการสังเคราะห์ จะสังเกตเห็นอนุภาคซิลิกาเมื่อเวลาผ่านไปเพียง 2-3 นาที หลังจากการเติม TEOS และเมื่อความเข้มข้นของ NaOH น้อยลง การเกิดซิลิกาก็จะช้าลงด้วยตามลำดับ อันเป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชันที่ช้าลง

นอกจากนั้น ในขั้นตอนการกรองซิลิกา พบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของ NaOH ต่ำกว่า 0.10 M การกรองซิลิกาด้วยกระดาษกรอง Whatman no. 42 นั้นทำได้ลำบาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ NaOH 0.01 M ซึ่งต้องใช้เวลาในการกรองนานมาก ทั้งนี้่าจะเนื่องมาจากอนุภาคของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดเล็กมาก อันเป็นผลมาจากการสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ทำให้ได้ซิลิกาที่มีลักษณะเป็น ramified structure [6]

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณ HPMSF ในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์และในของเหลวที่มาจากกรล้าง ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ไม่พบว่ามีปริมาณของ HPMSF อยู่เลย ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเท่าใดก็ตาม จากผลดังกล่าวแสดงว่า ปริมาณ HPMSF ที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้งหมด (ซึ่งเท่ากับ 0.06 โมลต่อปริมาณ TEOS 1 โมล) สามารถถูกเติมลงในซิลิกาได้สำเร็จ โดยไม่มีการหลุดออก (Leaching)

1.1.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของซลิกา

ผลการศึกษาแบ่งออกเป็นหัวข้อต่างๆ ได้ดังนี้

1.1.2.1. ปริมาณสารอินทรีย์ (organic matters) ที่มีอยู่ในซลิกา

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซลิกาที่ได้จากการเผาและค่าที่ได้จากการคำนวณ

[NaOH] (M)	ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีในซลิกา (%)	
	จากการเผา	จากการคำนวณ*
0.010	40.80	56.37
0.050	56.04	56.45
0.075	57.76	56.46
0.100	59.47	56.25

* ดูวิธีการคำนวณในภาคผนวก I

จากตารางที่ 3.2 เมื่อความเข้มข้นของ NaOH ที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ 0.01 และ 0.05 M พบว่า ปริมาณสารอินทรีย์ที่ได้จากการเผามีค่าน้อยกว่าปริมาณที่ได้จากการคำนวณ ทั้งนี้ น่าจะมีสาเหตุมาจากการสูญเสียปริมาณสารลดแรงดึงผิว (i.e. CTAB) ไปบางส่วนในขั้นตอนการสังเคราะห์ ซึ่งสังเกตได้จากในขั้นตอนการล้างซลิกา พบฟองของสารลดแรงดึงผิวเป็นจำนวนมาก

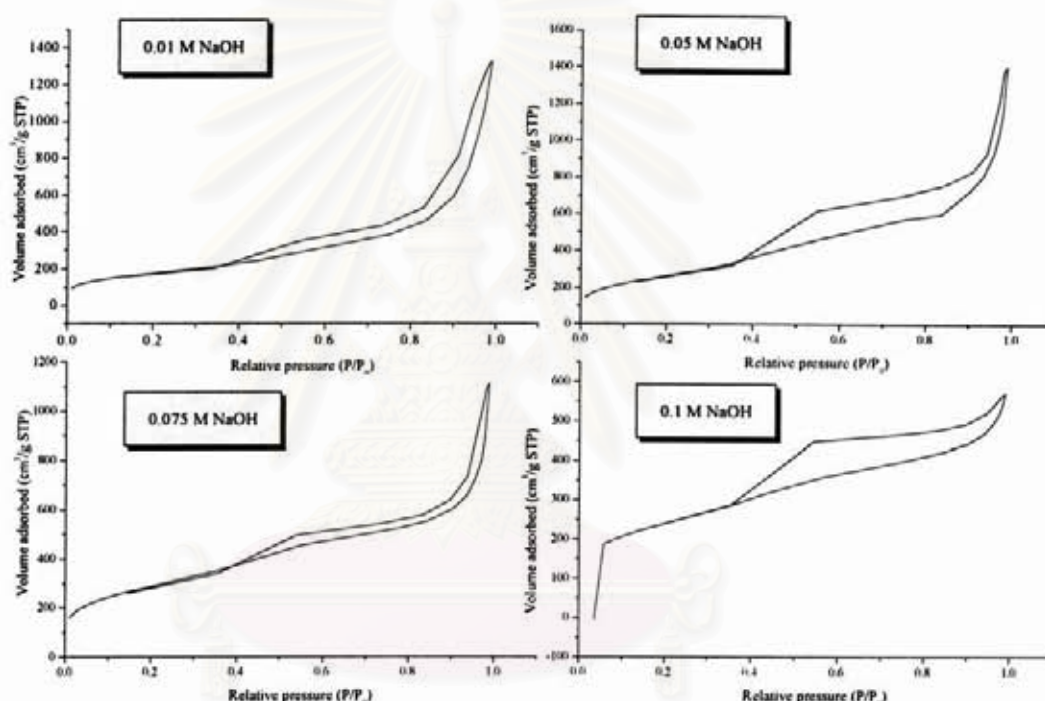
ส่วนในกรณีที่ใช้ความเข้มข้นของ NaOH ในการสังเคราะห์เป็น 0.075 และ 0.10 M พบว่า ปริมาณสารอินทรีย์ที่ได้จากการเผามีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณนั้น น่าจะเป็นผลเนื่องมาจาก ปริมาณน้ำที่มีอยู่ในซลิกาในลักษณะของการดูดซับทางกายภาพ (physisorbed water) และทางเคมี (Chemisorbed water) ซึ่งการอบซลิกาที่อุณหภูมิ 110°C ก่อนนำซลิกาไปทำการเผานั้น ไม่เพียงพอต่อการระเหยน้ำที่ดูดซับอยู่ทั้งสองลักษณะนี้ออกไปได้ โดยจากงานวิจัยพบว่าการกำจัด physisorbed water ออกจากซลิกาต้องใช้อุณหภูมิจนถึง 170°C ในขณะที่การกำจัด chemisorbed water จำเป็นต้องใช้ อุณหภูมิมากกว่า 400°C [6]

1.1.2.2. ปริมาณ Accessible HPMSp

พบว่า ปริมาณ HPMSp ทั้งหมดที่มีอยู่ในซลิกาสามารถสัมผัสกับตัวทำละลายได้ นั่นคือ ปริมาณของ Accessible HPMSp มีค่า 100% ไม่ว่าในการสังเคราะห์จะใช้ความเข้มข้นของ NaOH เป็นเท่าใดก็ตาม การที่ปริมาณ Accessible HPMSp มีค่าสูงนี้ย่อมเป็นผลดีต่อการนำซลิกาไปใช้ในการสกัดโลหะต่อไป

1.1.2.3. ลักษณะความเป็นรูพรุน (porosity) ขนาดของรูพรุน (pore size) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของซีลิกา

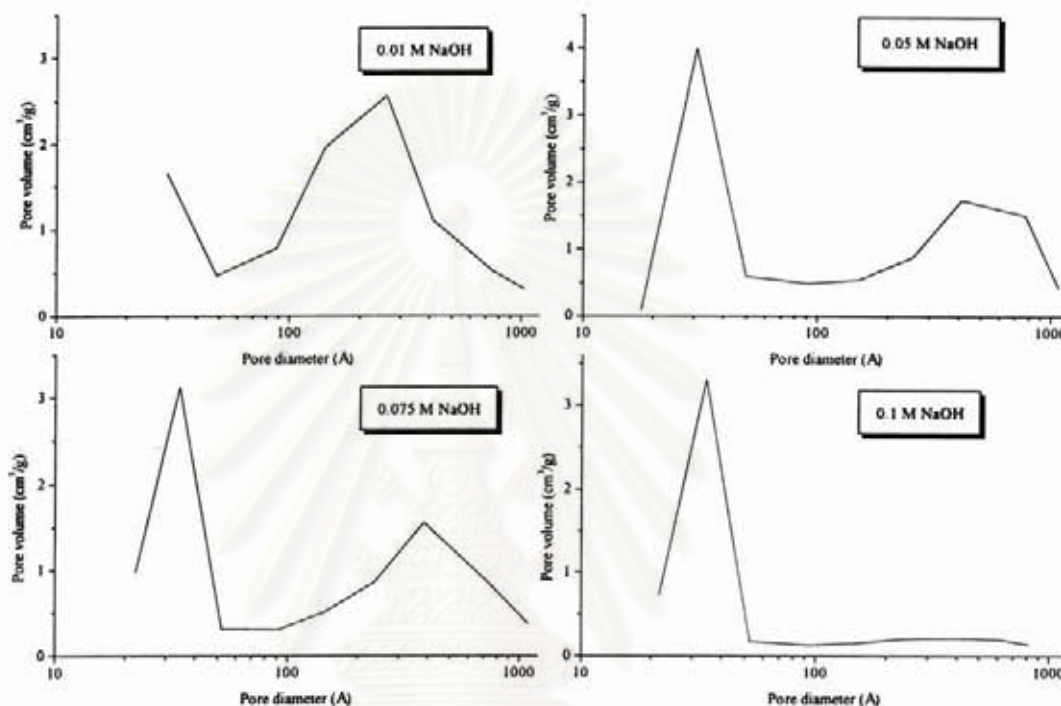
ลักษณะความเป็นรูพรุนขนาดกลาง (mesoporosity) ของซีลิกาที่เตรียมขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาความเข้มข้นต่างๆ กัน สามารถยืนยันได้จาก nitrogen adsorption-desorption isotherm (รูปที่ 3.1) ซึ่งพบว่า isotherm ที่ได้เป็นชนิด Type IV ตามระบบของ IUPAC และมี H4 hysteresis ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของรูพรุนที่เป็นแบบ slit-shaped pore [21] ทั้งนี้ไม่ว่าจะใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเท่าใดก็ตาม



รูปที่ 3.1 N_2 adsorption-desorption isotherms ของซีลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน

สำหรับขนาดรูพรุน (pore size) และการกระจายของขนาดรูพรุน (pore size distribution) สามารถหาได้จาก Barret-Joyner-Halenda (BJH) method (รูปที่ 3.2) ซึ่งพบว่าซีลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.01 M มีขนาดรูพรุน 2 ขนาด ได้แก่ 29.9 Å และมีการกระจายของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงแคบ (narrow pore size distribution) กับ 261 Å และมีการกระจายของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงกว้างกว่า (relative broad pore size distribution) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ ขนาดรูพรุนของซีลิกามีแนวโน้มเล็กลงและมีการ

กระจายของขนาดรูพรุนน้อยลง โดยเฉพาะในกรณีของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ 0.1 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบขนาดรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ที่ 34.5 Å ซึ่งบ่งบอกว่าการสังเคราะห์แบบนี้ได้อนุภาคซิลิกาที่มีขนาดใกล้เคียงกัน (มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง, homogeneity)



รูปที่ 3.2 BJH pore size distribution ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน

ตารางที่ 3.3 สรุปผลทั้งหมดที่ได้จาก nitrogen sorption isotherm จะเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้จะเนื่องมาจากสถานะเบสที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเร็วขึ้นและแข่งขันกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จึงทำให้เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลสายสั้นที่มีการเชื่อมโยงกันมาก แต่เมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์น้อยลงจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดได้ดีกว่า ส่งผลให้เกิดโครงสร้างของซิลิกาสายตรง (linear structure) มากขึ้น จึงทำให้ขนาดของรูพรุนใหญ่และพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง [6]

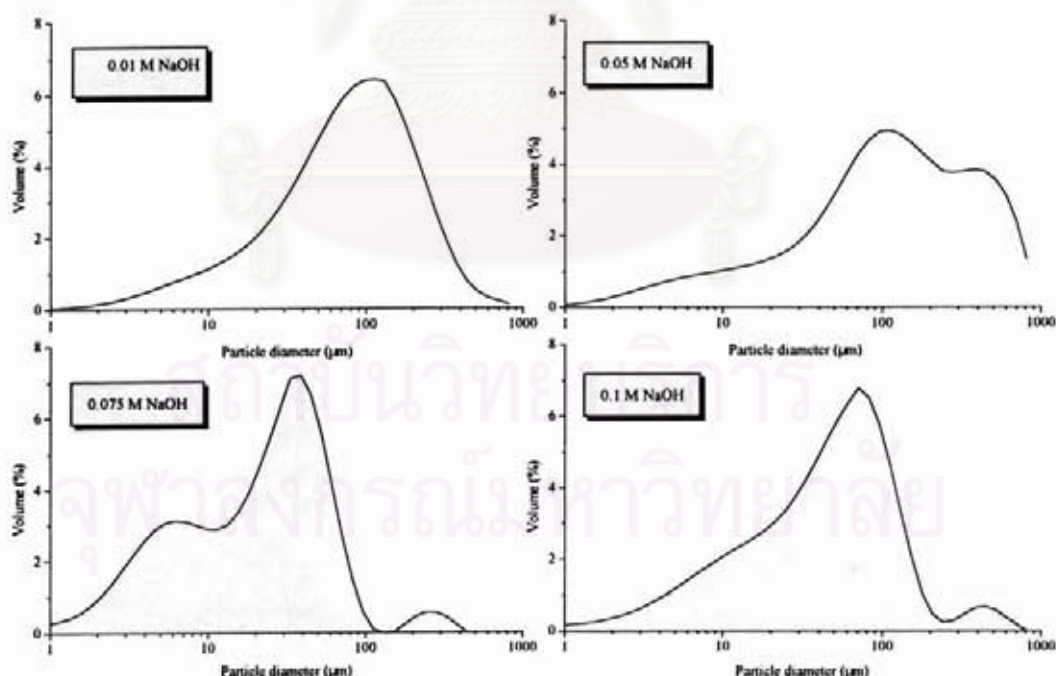
ตารางที่ 3.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) ของซีลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน*

[NaOH] ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (M)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (Å)
0.01	603	1.74	115.65
0.05	898	1.77	78.65
0.075	989	1.36	55.11
0.1	867	0.84	38.53

*Specific surface area: BET equation; pore volume: single-point volume at $P/P_0 = 0.98$; average pore diameter: $4V/a$, by BET.

1.1.2.4. ขนาดอนุภาค (particle size)

ขนาดอนุภาค (particle size) และการกระจายขนาดอนุภาค (particle size distribution) ของซีลิกาที่เตรียมขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน แสดงในรูปที่ 3.3

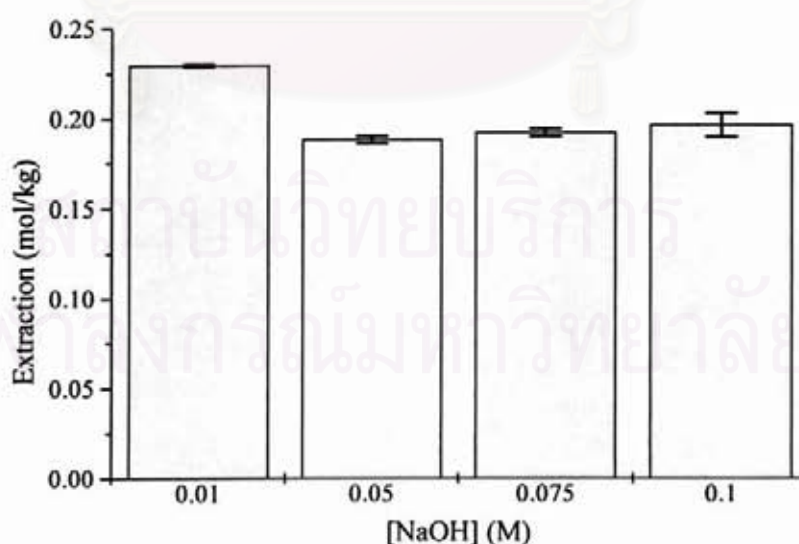


รูปที่ 3.3 การกระจายขนาดอนุภาคของซีลิกาที่เตรียมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆ กัน

จากรูปที่ 3.3 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ 0.01 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ ขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้นั้นค่อนข้างใหญ่ (104 μm) และมีการกระจายของขนาดอนุภาคไม่มากนัก และเมื่อใช้ 0.1 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ อนุภาคซิลิกาที่ได้มีขนาดเล็กลง (66 μm) และการกระจายของขนาดอนุภาคยังคงมีน้อยเช่นกัน การลดลงของขนาดอนุภาคซิลิกาเมื่อความเข้มข้นของ NaOH เพิ่มขึ้น น่าจะเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันแข่งขันกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามที่ได้กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้ ส่วนในกรณีที่ใช้ความเข้มข้นของ NaOH ในการสังเคราะห์เป็น 0.05 และ 0.075 M พบว่าการกระจายของขนาดอนุภาคซิลิกามีมากขึ้น โดยขนาดอนุภาคที่พบบ่อยเมื่อความเข้มข้นของ NaOH ในการสังเคราะห์เป็น 0.05 M คือ 104 และ 351 μm และเมื่อความเข้มข้นของ NaOH ที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็น 0.075 M พบขนาดอนุภาคบ่อยที่ 6 และ 36 μm

1.1.3. การศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะทรานซิชัน

การศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะทรานซิชันของซิลิกา ใช้สารละลาย Cu^{2+} 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M NaNO_3 เป็นสารละลายเริ่มต้น โดยทำการทดลอง 2 ครั้งกับซิลิกาแต่ละชนิด และได้ทดสอบสมบัติการสกัดนี้กับซิลิกาที่ไม่ผ่านการเติมหมู่ฟังก์ชันด้วย ซึ่งผลการศึกษาพบว่าซิลิกาชนิดนี้ไม่สามารถสกัด Cu^{2+} ได้เลย ส่วนผลการสกัด Cu^{2+} ด้วย HPMSP doped mesoporous silica แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ปริมาณ Cu^{2+} ที่ถูกสกัดโดย HPMSP doped mesoporous silica ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ NaOH ปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 3.4 จะเห็นได้ว่า ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของ NaOH เป็น 0.05, 0.075 และ 0.1 M มีสมบัติในการสกัด Cu^{2+} ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน (i.e. 0.19-0.20 mol/kg) ส่วนซิลิกาที่เตรียมขึ้นจากการใช้ 0.01 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถสกัด Cu^{2+} ได้ในปริมาณที่มากกว่าเล็กน้อย (i.e. 0.23 mol/kg) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่ซิลิกาชนิดนี้มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าซิลิกาชนิดอื่นมาก นอกจากนั้นอาจเป็นเพราะการสูญเสียสารลดแรงตึงผิวจำนวนมากในระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้สัดส่วนของปริมาณ HPMSF ต่อน้ำหนักซิลิกาชนิดนี้มีมากกว่าในกรณีของซิลิกาชนิดอื่น

1.2. ปริมาณของโมเลกุลที่ใช้โคป (Doping molecule)

1.2.1. การสังเคราะห์

การศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณ โมเลกุลที่ใช้โคป (i.e. HPMSF) ต่อการสังเคราะห์ ใช้อัตราส่วนขององค์ประกอบของสารตั้งต้นตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ข้างต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 0.10 M NaOH เนื่องจากที่ความเข้มข้นนี้ทำให้ได้ซิลิกาที่ง่ายต่อการกรอง จึงประหยัดเวลาในการสังเคราะห์ นอกจากนั้นอนุภาคซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ยังมีขนาดใกล้เคียงกันและมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่ต้องการ (i.e. 34.5 Å) มีการกระจายขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงแคบตามที่ได้กล่าวมาแล้ว รวมทั้งให้ผลการสกัด Cu^{2+} อยู่ในเกณฑ์ดี

สำหรับปริมาณของ HPMSF ที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คิดตามอัตราส่วนจำนวน โมลของ HPMSF ที่ใช้ต่อปริมาณของ TEOS 1 โมล โดยอัตราส่วนที่ทำการศึกษาได้แก่ 0, 0.04, 0.05, 0.06, 0.075 และ 0.09 ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วน โมลของ HPMSF/TEOS เป็น 0.075 และ 0.09 การละลายอนุภาค HPMSF ทำได้ลำบาก อย่างไรก็ตาม จากผลการวิเคราะห์หาปริมาณ HPMSF ในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์และในของเหลวที่มาจากด้านล่าง ไม่พบว่าปริมาณ HPMSF อยู่เลยในทุกกรณี แสดงว่าปริมาณ HPMSF ทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์สามารถถูกเติมลงในซิลิกาได้สำเร็จ โดยไม่มีการหลุดออก

1.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของซิลิกา

ผลการทดลองแบ่งออกเป็นหัวข้อต่างๆ ได้ดังนี้

1.2.2.1. ปริมาณสารอินทรีย์ (organic matters) ที่มีอยู่ในซิลิกา



ผลการหาปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน ซึ่งหาโดยใช้วิธีการเผาเปรียบเทียบกับค่าปริมาณสารอินทรีย์ที่ได้จากการคำนวณ แสดงในตารางที่ 3.4

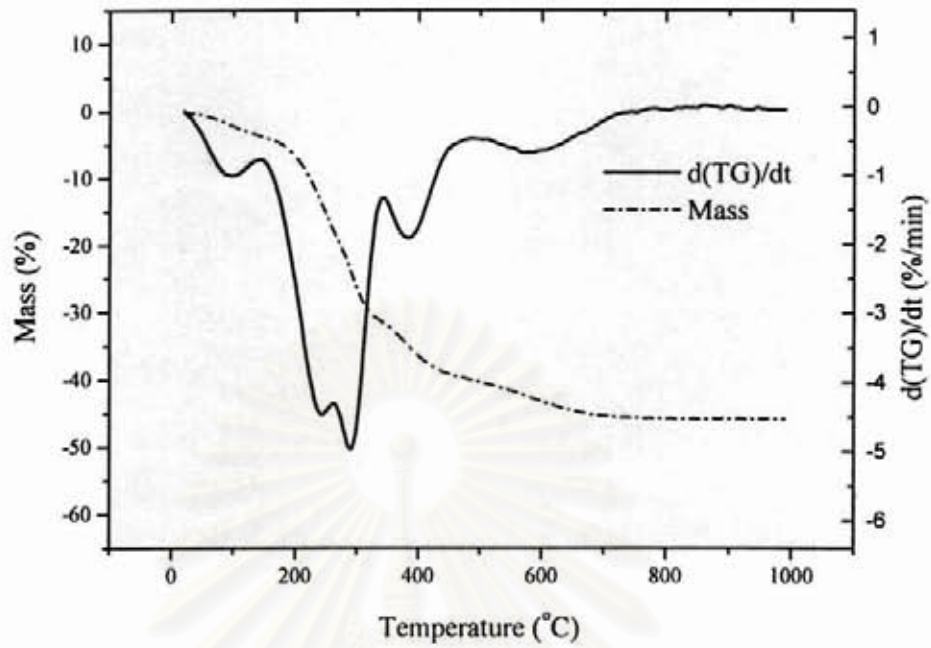
ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาที่ได้จากการเผาและค่าที่ได้จากการคำนวณ

HPMSP/TEOS	ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีในซิลิกา (%)	
	จากการเผา	จากการคำนวณ*
0	46.92	45.80
0.04	56.31	53.49
0.05	57.17	55.04
0.06	59.47	56.25
0.075	61.51	58.46
0.09	62.11	59.89

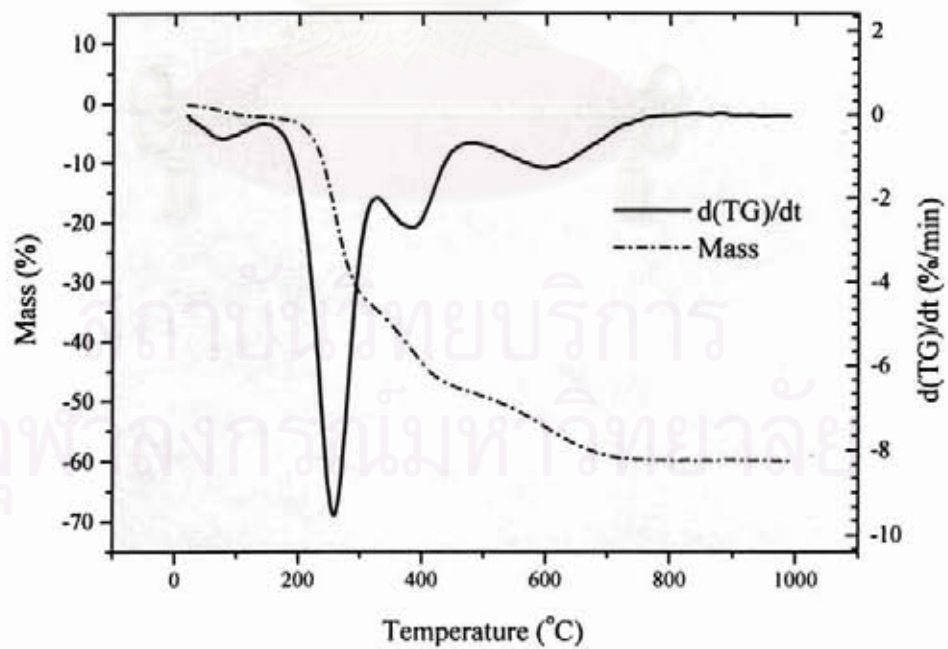
* คู่มือการคำนวณในภาคผนวก 1

จากตารางจะเห็นได้ว่า ทุกอัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS ที่ใช้ในการศึกษา พบว่าปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกาที่หาได้จากการเผามีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการมีปริมาณน้ำทั้งที่เป็น physisorbed water และ chemisorbed water อยู่ในซิลิกา ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว ในหัวข้อ 1.2.1.1

เพื่อยืนยันผลการทดลองข้างต้น จึงได้นำซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0 และ 0.06 ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี Thermogravimetric analysis (TGA) โดยกราฟที่ได้จาก TGA และ Differential thermogravimetry (DTG) แสดงดังรูปที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ และผลสรุปการลดลงของน้ำหนักซิลิกาในช่วงอุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.5 ซึ่งจะเห็นว่ามีการสูญเสียน้ำหนักซิลิกาไปบางส่วนในช่วงอุณหภูมิ 25°C จนถึง 150°C ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการสูญเสียน้ำที่เป็น physisorbed water และในช่วงอุณหภูมิถัดมาที่มีการสูญเสียน้ำหนักเป็นจำนวนมาก น่าจะเป็นผลมาจากการสูญเสียมวลสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกา รวมทั้งปริมาณน้ำที่เป็น chemisorbed water และเมื่อพิจารณาน้ำหนักทั้งหมดที่สูญหายไป พบว่าให้ผลสอดคล้องกับค่าปริมาณสารอินทรีย์ที่มีในซิลิกาที่หาได้จากการเผาในตารางที่ 3.4 ข้างต้น



รูปที่ 3.5 TGA และ DTG ของซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0



รูปที่ 3.6 TGA และ DTG ของซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0.06

ตารางที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับการสูญเสียน้ำหนักซิลิกา
ที่เตรียมจากอัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0 และ 0.06

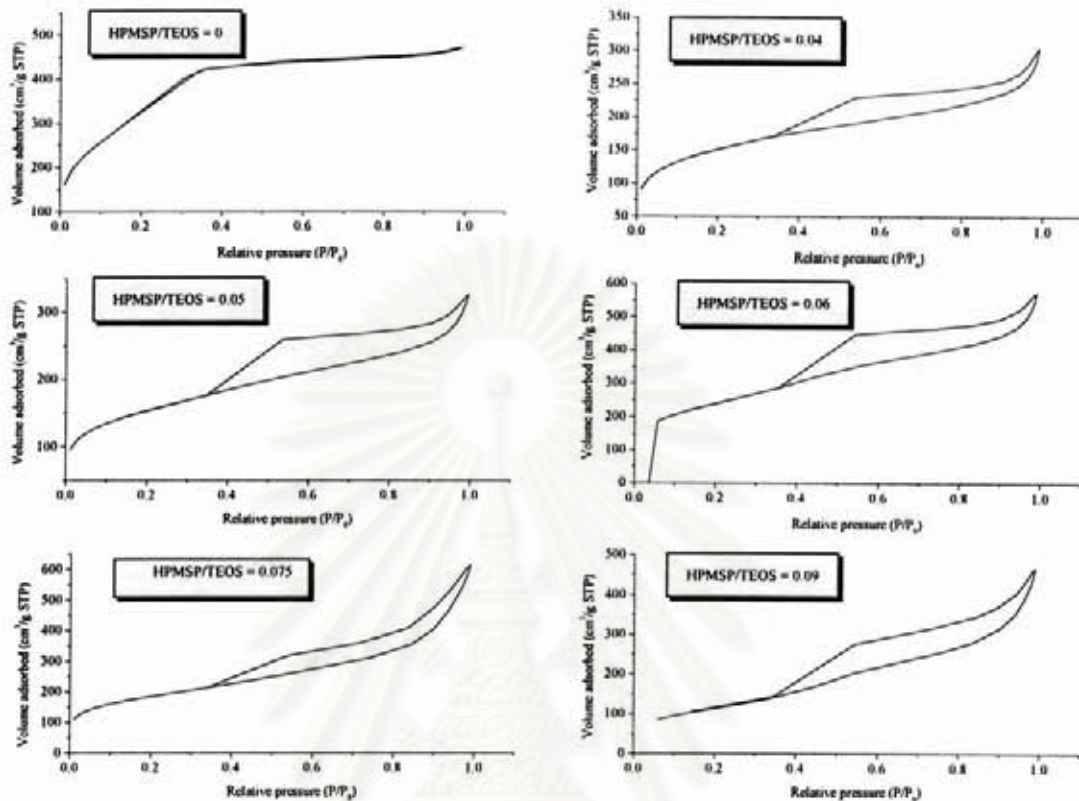
HPMSP/TEOS = 0		HPMSP/TEOS = 0.06	
Temperature range (°C)	Loss of mass (%)	Temperature range (°C)	Loss of mass (%)
25 – 150	3.6	25 – 150	2.3
150 – 260	14.1	150 – 325	32.2
260 – 340	13.7	325 – 475	13.8
340 – 500	8.6	475 – 750	11.6
500 – 750	5.9	รวม	59.9
รวม	45.9		

1.2.2.2. ปริมาณ Accessible HPMSP

พบว่า ปริมาณ HPMSP ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาที่ได้จากการเตรียม โดยใช้อัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS มากกว่าศูนย์ สามารถสัมผัสกับตัวทำละลายผสมระหว่าง heptane:ethanol (1:1) ได้ แสดงว่าปริมาณของ Accessible HPMSP มีค่า 100% ไม่ว่าจะใช้ปริมาณ HPMSP ในการสังเคราะห์ เป็นเท่าใดก็ตาม ซึ่งเป็นผลดีต่อการนำซิลิกาไปใช้งานในการสกัดโลหะต่อไป

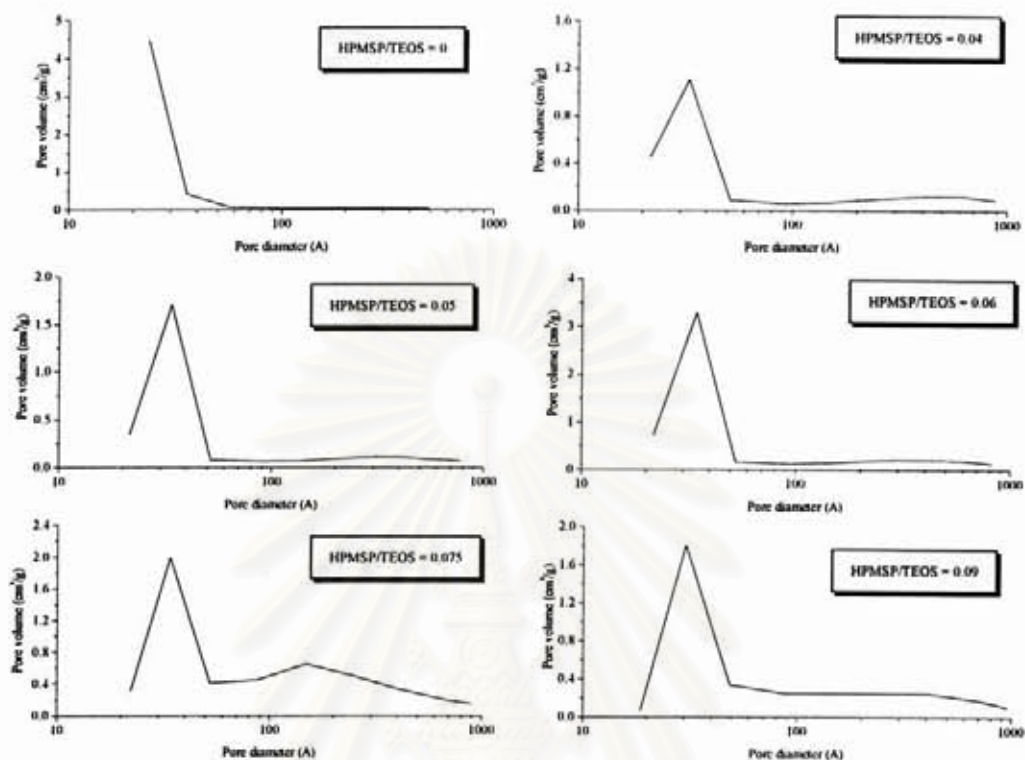
1.2.2.3. ลักษณะความเป็นรูพรุน (porosity) ขนาดของรูพรุน (pore size) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของซิลิกา

ลักษณะความเป็นรูพรุนขนาดกลาง (mesoporosity) ของซิลิกาที่เตรียมขึ้นจากการใช้อัตราส่วน โมลของ HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน สามารถยืนยันได้จาก nitrogen adsorption-desorption isotherm (รูปที่ 3.7) ซึ่งให้ผลในลักษณะทำนองเดียวกันกับผลที่ได้จากซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้น ของตัวเร่งปฏิกิริยาค่าต่างๆ กล่าวคือ isotherm ทั้งหมดที่ได้เป็นชนิด Type IV ตามระบบของ IUPAC และมี H4 hysteresis ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของรูพรุนที่เป็นแบบ slit-shaped pore [21]



รูปที่ 3.7 N_2 adsorption-desorption isotherms ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้น จากการใช้อัตราส่วน โมล HPMS/TEOS ค่าต่างๆ

สำหรับขนาดรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุน ซึ่งหากจากวิธี BJH (รูปที่ 3.8) พบว่า ทุกอัตราส่วน โมล HPMS/TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) และมีการกระจายของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงแคบ และเมื่อพิจารณาตารางที่ 3.6 ซึ่งสรุปผลทั้งหมดที่ได้จาก nitrogen sorption isotherm จะเห็นได้ว่า เมื่ออัตราส่วน โมล HPMS/TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดรูพรุนมีค่าเพิ่มมากขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้จะเป็นผลมาจากการมีอนุภาค HPMS เข้าไปอยู่ในรูพรุนจำนวนมากขึ้น จึงอาจช่วยขยายขนาดรูพรุนได้



รูปที่ 3.8 BJH pore size distribution ของซิลิกาที่เตรียมขึ้นจากการใช้ปริมาณ HPMSP ต่างกัน

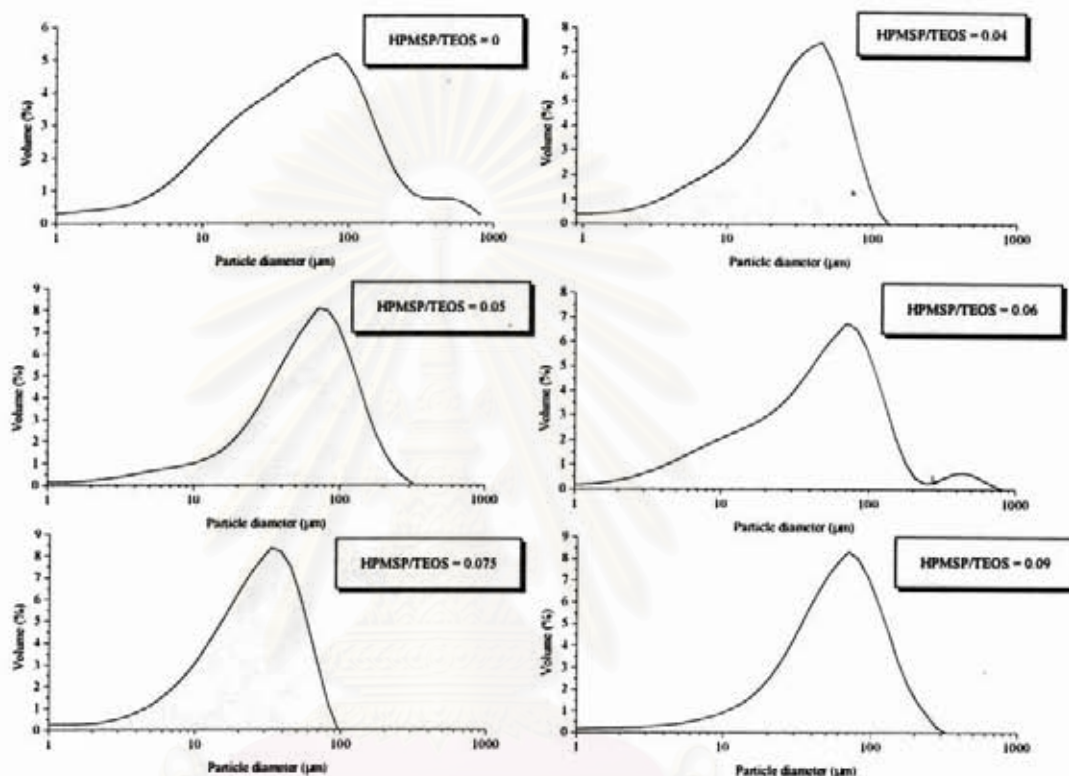
ตารางที่ 3.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore diameter) ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้อัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS ค่าต่างๆ*

HPMSP/TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (Å)
0	1059	0.72	27.35
0.04	535	0.44	33.11
0.05	544	0.48	35.15
0.06	867	0.84	38.53
0.075	650	0.90	55.19
0.09	416	0.67	64.09

*Specific surface area: BET equation; pore volume: single-point volume at $P/P_0 = 0.98$; average pore diameter: $4V_p/a$, by BET.

1.2.2.4. ขนาดอนุภาค (particle size)

ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกาที่เตรียมจากการใช้อัตราส่วน โมลของ HPMS/TEOS ต่างๆ กัน แสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 การกระจายขนาดอนุภาคของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMS/TEOS ต่างๆ กัน

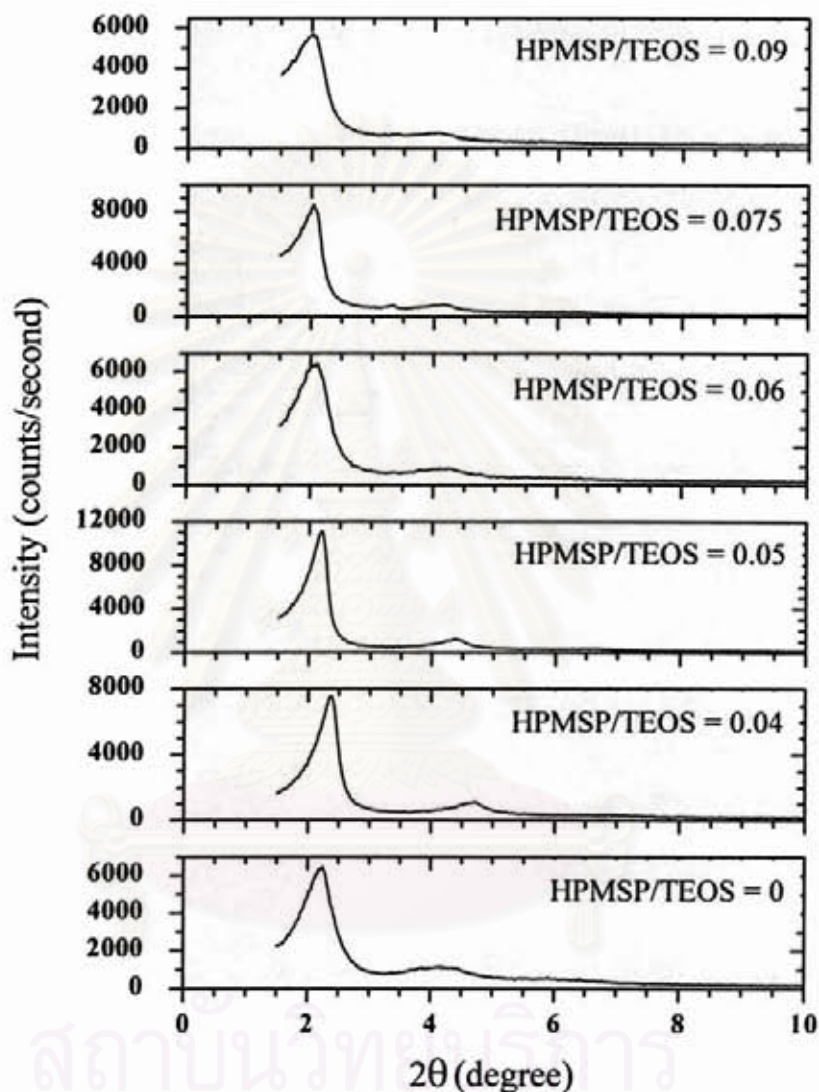
จากรูปที่ 3.9 จะเห็นได้ว่า ทุกอัตราส่วน โมล HPMS/TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้อนุภาคซิลิกาที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยขนาดอนุภาคที่พบอยู่ระหว่าง 30-80 μm และมีการกระจายขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ

1.2.2.5. ลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซิลิกา

โดยทั่วไปแล้ว ความเข้ม (intensity) ความกว้าง (broadness) และตำแหน่งของพีก (peak) ในรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction patterns) เป็นสิ่งที่บ่งบอกถึงลักษณะความเป็นผลึกของสาร โครงการวิจัยนี้จึงได้ตรวจสอบลักษณะความเป็นผลึกของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้

อัตราส่วนโมล HPMS/TEOS ค่าต่างๆ กัน ด้วยเทคนิค x-ray diffraction ซึ่งให้ผลดังแสดงในรูปที่

3.10



รูปที่ 3.10 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้น จากปริมาณ HPMS/TEOS ค่าต่างๆ กัน

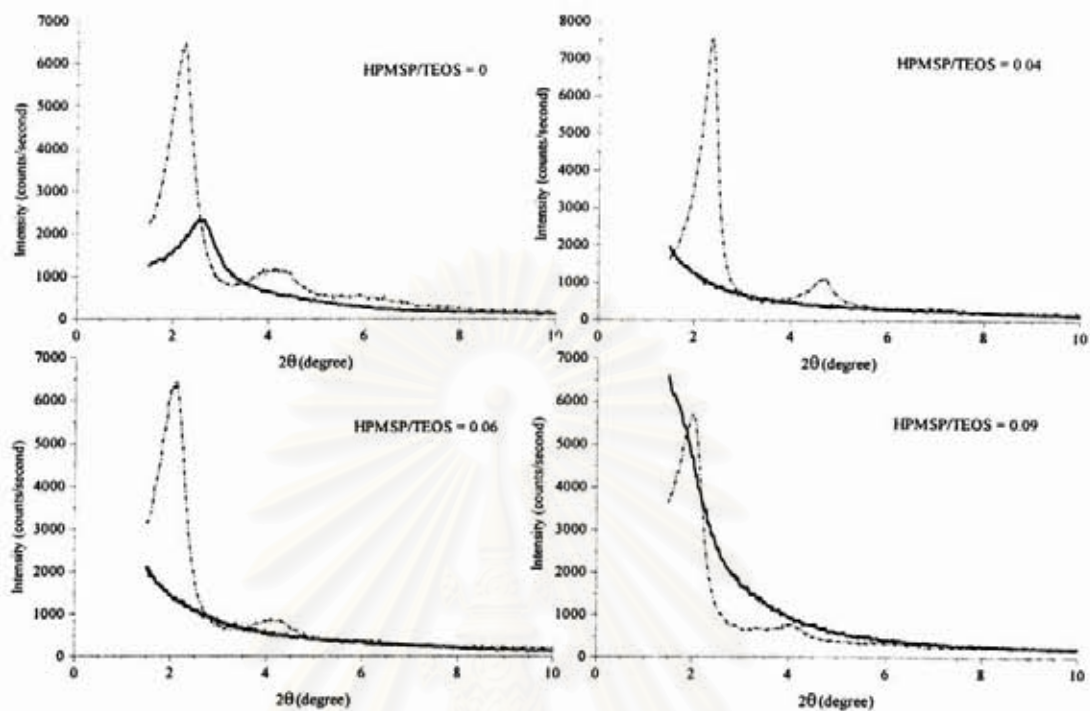
จากรูปที่ 3.10 จะเห็นได้ว่า ทุกอัตราส่วนโมล HPMS/TEOS ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ให้ซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นผลึก แสดงว่าปริมาณ HPMS ที่เพิ่มขึ้น ไม่มีผลรบกวนการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของซิลิกา ซึ่งการที่ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะความเป็นผลึกนี้ เป็นผลเนื่องมาจากการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากพอที่จะทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) ในระหว่างการสร้างโครงร่างตาข่ายของซิลิกา นั่นเอง

อนึ่ง จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ข้างต้น สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (interplanar distance) ของซิลิกาได้ ดังแสดงในตารางที่ 3.7 ซึ่งพบว่าเมื่ออัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS เพิ่มมากขึ้น ระยะระหว่างระนาบของซิลิกามีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น โดยผลที่ได้นี้ สอดคล้องกับขนาดรูพรุนของซิลิกาที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.6 ข้างต้น

ตารางที่ 3.7 ระยะระหว่างระนาบของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMSP/TEOS ต่างๆ กัน

HPMSP/TEOS	2 θ (degree)	Interplanar distance (Å)
0	2.18	40.49
	4.16	21.22
0.04	2.36	37.40
	4.66	18.95
0.05	2.20	40.12
	4.40	20.07
0.06	2.06	42.85
	4.16	21.22
0.075	2.02	43.70
	3.30	26.75
	4.12	21.43
0.09	2.00	44.14
	4.02	21.96

นอกจากการตรวจสอบความเป็นผลึกของซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ (as-synthesized silica) แล้ว ยังได้ทำการตรวจสอบความเป็นผลึกของซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcined silica) อีกด้วย โดยได้ทดลองกับซิลิกาจำนวน 4 ชนิด ซึ่งได้จากการใช้อัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0, 0.04, 0.06 และ 0.09 ในการสังเคราะห์ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.11 โดยกราฟเส้นประแสดงถึงรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของ as-synthesized silica และเส้นทึบแสดงถึงรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของ calcined silica

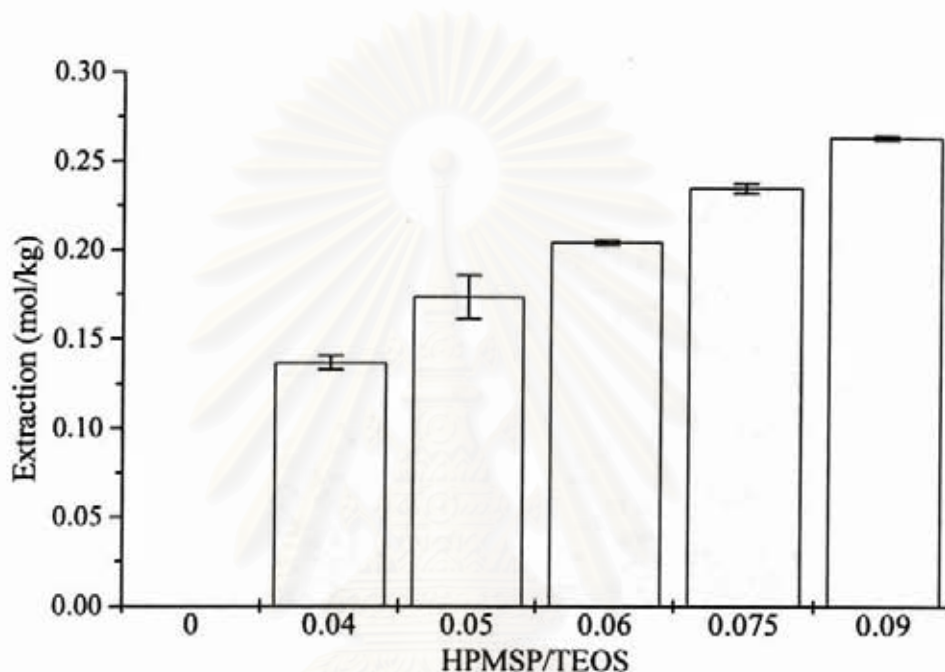


รูปที่ 3.11 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMS/TEOS ต่างๆ กัน (เส้นประ: as-synthesized silica; เส้นทึบ: calcined silica)

จากรูปจะเห็นได้ว่า ในกรณีของซิลิกาที่ไม่มี HPMS อยู่เลย (เตรียมจากอัตราส่วนโมล HPMS/TEOS = 0) เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงยังคงพบพีกที่แสดงถึงความเป็นผลึกของซิลิกา แสดงว่าโครงสร้างของซิลิกาชนิดนี้มีความเสถียรอยู่บ้าง เมื่อได้รับความร้อนจากการเผาที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม พบว่าอุณหภูมิที่สูงนี้มีผลทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบ ลดลงจาก 40.49 Å เป็น 34.48 Å ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการที่มีสารอินทรีย์อยู่ในซิลิกา จึงทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเผาเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกจากโครงร่างของซิลิกา รูพรุนที่มีอยู่จึง อาจหดตัวลงได้ สำหรับกรณีของซิลิกาที่เตรียมจากอัตราส่วนโมล HPMS/TEOS มากกว่าศูนย์ พบว่า ใน x-ray diffraction diagram ของซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง ไม่ปรากฏพีกเกิดขึ้นเลย แสดงให้เห็นว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง มีผลต่อเสถียรภาพการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของซิลิกา รูพรุนขนาดกลางโคปด้วย HPMS ซึ่งการสูญเสียความเป็นผลึกของซิลิกาเหล่านี้ น่าจะมีเหตุผลหลัก มาจากการสูญเสียสารลดแรงตึงผิวที่ทำหน้าที่เป็นสารคั่นแบบ รวมทั้งการสูญเสียโมเลกุล HPMS ที่อยู่ในโครงร่างตาข่ายของซิลิกา นั่นเอง

1.2.3. การศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะทรานซิชัน

การศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะทรานซิชันของซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้อัตราส่วนโมล HPMS/TEOS ต่างๆ กันนี้ ใช้สารละลาย Cu^{2+} 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M NaNO_3 เป็นสารละลายเริ่มต้น โดยทำการทดลอง 2 ครั้งกับซิลิกาแต่ละชนิด ซึ่งได้ผลการศึกษาดังนี้



รูปที่ 3.12 ปริมาณ Cu^{2+} ที่ถูกสกัดโดยซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นจากปริมาณ HPMS/TEOS ต่างๆ กัน

จากรูปที่ 3.12 จะเห็นได้ว่าซิลิกาที่ไม่มี HPMS อยู่เลย (เตรียมจากอัตราส่วนโมล HPMS/TEOS = 0) ไม่มีความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ในขณะที่ปริมาณ Cu^{2+} ที่ถูกสกัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มของ HPMS ที่มีอยู่ในซิลิกา แสดงว่า HPMS น่าจะมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาเหล่านี้ นอกจากนั้น เมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่างจำนวนโมล Cu^{2+} ที่ถูกสกัดได้ต่อจำนวนโมล HPMS ที่มีอยู่ในซิลิกา พบว่ามีค่าใกล้เคียง 0.50 ไม่ว่าจะปริมาณ HPMS ที่มีอยู่จะเป็นเท่าใดก็ตาม ซึ่งค่านี้แสดงให้เห็นว่าน่าจะมีสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{PMSP})_2$ เกิดขึ้นในระบบ และขึ้นจนถึงบทบาทของโมเลกุลที่ใช้โคปรต่อการเพิ่มความสามารถในการสกัดโลหะของซิลิกา

2. การศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะทรานซิชันของซิลิกา

2.1. การสกัดโลหะ (Metal extraction)

HPMSP doped mesoporous silica ที่เลือกนำมาใช้ศึกษาในงานวิจัยส่วนนี้ ได้แก่ ซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ 0.1 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อัตราส่วนโมล HPMSP/TEOS ในการสังเคราะห์เท่ากับ 0.06 เนื่องจากซิลิกาดังกล่าวสามารถสังเคราะห์ได้โดยง่าย มีขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคที่เหมาะสม มีการกระจายของขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ รวมทั้งให้ผลการสกัดโลหะอยู่ในเกณฑ์ดี โดยในการศึกษาแต่ละปัจจัย ได้ทำการศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะของ non-doped mesoporous silica เปรียบเทียบกับ ซึ่งผลการศึกษสามารถแบ่งออกเป็นหัวข้อต่างๆ ได้ดังนี้

2.1.1. ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัด Cu^{2+}

จากงานวิจัยก่อนหน้า [20] ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำ HPMSP doped mesoporous silica มาใช้ในการสกัด Cu^{2+} โดยได้ทำการศึกษาลักษณะละลายเริ่มต้นที่เหมาะสม (medium) ต่อการสกัด และพบว่าเมื่อใช้สารละลาย Cu^{2+} 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M NaNO_3 เป็นสารละลายเริ่มต้นนั้นให้ผลการสกัดดีที่สุด (คือสามารถสกัดได้ 0.2 mol/kg) ดังนั้นการศึกษาดังกล่าวที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัด Cu^{2+} ของงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้สารละลายดังกล่าวเป็นสารละลายเริ่มต้น และถ้าใช้สารละลายชนิดอื่นเป็นสารละลายเริ่มต้น จะบ่งบอกไว้เป็นกรณีไป

2.1.1.1. Reproducibility ของการสังเคราะห์และการสกัด

เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็งมีตัวดูดซับซึ่งทำหน้าที่ในการสกัดเป็นสิ่งสำคัญ ดังนั้นเพื่อให้แน่ใจว่าซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ทุกครั้งมีความเหมือนกัน การศึกษาถึง reproducibility ของการสังเคราะห์จึงเป็นสิ่งจำเป็น ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาสมบัติในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ในแต่ละครั้ง จำนวน 16 ครั้งเปรียบเทียบกัน ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 3.8 ซึ่งพบว่าซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ในแต่ละครั้งให้ผลการสกัด Cu^{2+} ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเฉลี่ยที่ 0.2055 ± 0.0084 mol/kg และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เท่ากับ 4% ซึ่งแสดงถึง reproducibility ที่ดีของการสังเคราะห์และการสกัด

ตารางที่ 3.8 ผลการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่มาจากการสังเคราะห์ในแต่ละครั้ง

การสังเคราะห์ครั้งที่	Extraction (mol/kg)	การสังเคราะห์ครั้งที่	Extraction (mol/kg)
1	0.2128	9	0.2022
2	0.2000	10	0.2018
3	0.2133	11	0.1951
4	0.2152	12	0.1965
5	0.2110	13	0.2057
6	0.2079	14	0.1955
7	0.2212	15	0.1968
8	0.2154	16	0.1977
เฉลี่ย		0.2055 mol/kg	
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน		0.0084 mol/kg	
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์		4.09 %	

ตารางที่ 3.9 ผลการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่มาจากการสังเคราะห์ครั้งเดียวกัน

ชุดการทดลอง	Extraction (mol/kg)
1	0.2152
2	0.2181
3	0.2212
4	0.2210
5	0.2221
6	0.2223
7	0.2229
เฉลี่ย	0.2204
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.0028
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	1.27 %

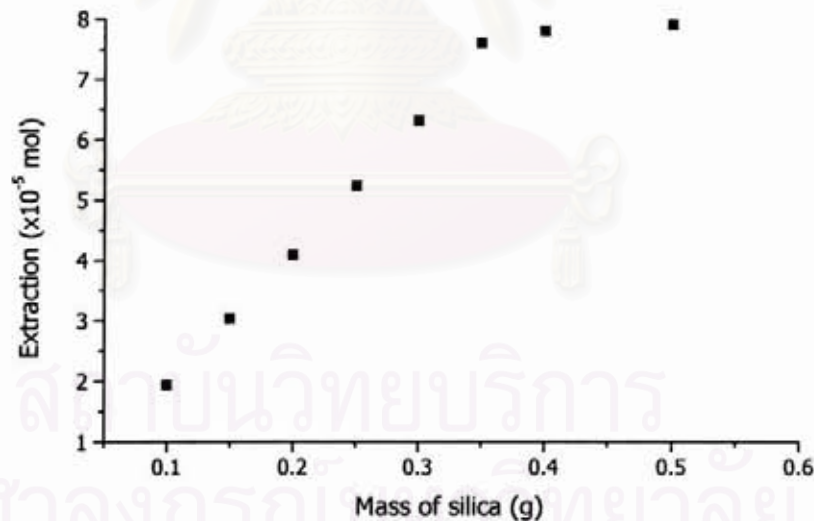
นอกจากการศึกษาถึง reproducibility ของการสังเคราะห์และการสกัดสำหรับซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ในแต่ละครั้งแล้ว การศึกษาถึง reproducibility ของการสกัดสำหรับซิลิกาที่มาจากการสังเคราะห์ครั้งเดียวกันก็เป็นสิ่งจำเป็นเช่นกัน ดังนั้นในการศึกษาเรื่องนี้จึงได้แบ่งซิลิกาจากการ

สังเคราะห์ครั้งเดียวกันออกเป็น 7 ชุดการทดลอง เพื่อศึกษาสมบัติในการสกัด Cu^{2+} ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 3.9 ซึ่งพบว่า ได้ผลการสกัด Cu^{2+} ในทำนองเดียวกัน และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์เพียง 1.3% ซึ่งแสดงถึง reproducibility ที่ดีของการสกัด และบ่งบอกว่าซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ครั้งเดียวกันนั้น มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity)

2.1.1.2. ปริมาณซิลิกาที่ใช้ในการสกัด

ปริมาณของ HPMSP doped mesoporous silica ที่ใช้ในการศึกษามีค่าตั้งแต่ 0.1-0.5 g ผลการศึกษาพบว่าปริมาณ Cu^{2+} ที่ถูกสกัดได้แปรผันตามปริมาณซิลิกาที่ใช้ในการสกัด และมีค่าคงที่เมื่อใช้ปริมาณซิลิกาในการสกัดตั้งแต่ 0.4 กรัมขึ้นไป เนื่องจากไม่มี Cu^{2+} หลงเหลือในสารละลายแล้ว (รูปที่ 3.13)

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าการสกัดเป็น mol/kg ในกรณีที่ใช้ปริมาณซิลิกาในการสกัดน้อยกว่า 0.4 กรัม พบว่ามีค่าใกล้เคียง 0.2 mol/kg ไม่ว่าจะใช้ปริมาณซิลิกาเป็นเท่าใดก็ตาม ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่าอัตราส่วนระหว่างจำนวนโมล Cu^{2+} ต่อจำนวนโมล HPMSP มีค่าใกล้เคียง 0.50 ซึ่งขึ้นจนถึงการเกิด $\text{Cu}(\text{PMSP})_2$ ขึ้นในระบบ ดังที่เคยกล่าวมาแล้ว

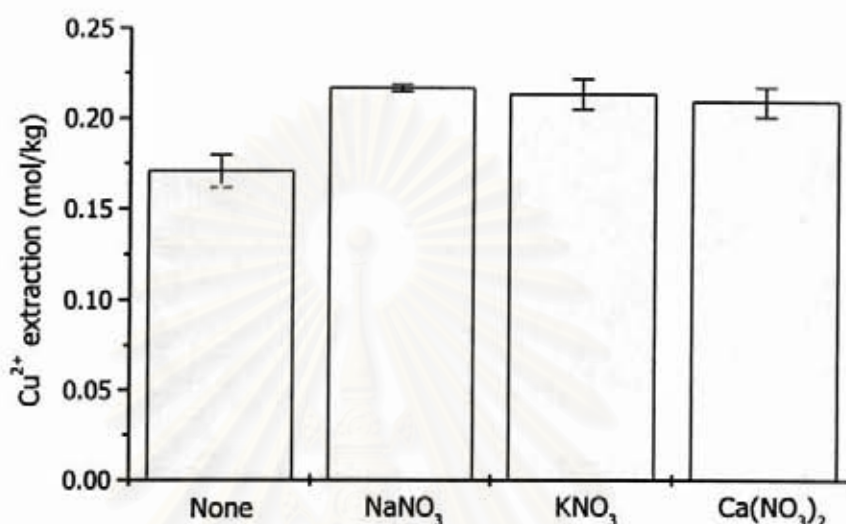


รูปที่ 3.13 ผลของปริมาณ HPMSP doped mesoporous silica ต่อการสกัด Cu^{2+}

2.1.1.3. ผลกระทบของไอออนอื่นที่มีในสารละลายโลหะ

เพื่อประโยชน์ในการนำซิลิกาที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปใช้กับสารตัวอย่างจริงจากสิ่งแวดล้อม ซึ่งมักมีไอออนต่างๆ ผสมอยู่ เช่น ในน้ำทะเลหรือน้ำเสียจากอุตสาหกรรมเกษตรมักจะมีเกลือไนเตรตผสมอยู่ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาว่าเกลือเหล่านั้นมีผลต่อประสิทธิภาพในการสกัดโลหะ

ของซิลิกาหรือไม่อย่างไร โดยการทดลองเรื่องนี้ได้ใช้สารละลาย Cu^{2+} 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M กลือไนเตรดเป็นสารละลายเริ่มต้น และชนิดของเกลือไนเตรดที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ NaNO_3 , KNO_3 และ $\text{Ca(NO}_3)_2$ โดยทำการทดลอง 2 ครั้งในแต่ละสภาวะ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 ผลของเกลือไนเตรดต่อการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica

จะเห็นได้ว่าความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica นั้นเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีเกลือไนเตรดปนอยู่ในสารละลาย โดยทั้ง NaNO_3 , KNO_3 และ $\text{Ca(NO}_3)_2$ มีผลต่อการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาในทำนองเดียวกัน ความสามารถในการสกัดที่เพิ่มขึ้นนี้น่าจะเป็นผลมาจากการที่สามารถแยกซิลิกาออกจากสารละลายหลังการสกัดได้ดีมากขึ้น ซึ่งจากการสังเกตพบว่า หลังการสกัดมักมีอนุภาคคอลลอยด์ของซิลิกาเกิดขึ้น โดยเฉพาะในกรณีที่ไม่มีเกลือปนอยู่ในสารละลาย จึงทำให้การแยกซิลิกาออกจากสารละลายทำได้ลำบาก แม้ว่าจะใช้เวลาในการเซนต์ฟิวชันแล้วก็ตาม การเกิดขึ้นของอนุภาคคอลลอยด์นี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการที่มี quaternary ammonium ion ของสารลดแรงตึงผิวดูดซับอยู่บนพื้นผิวของซิลิกา ทำให้เกิดประจุบวกขึ้น และผลักไม่ให้อนุภาคขนาดเล็กของซิลิการวมตัวกันตกตะกอนเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ ประจุบวกดังกล่าวยังอาจมีผลต่อการผลัก Cu^{2+} ไม่ให้เข้าใกล้อนุภาคซิลิกาด้วย ส่งผลให้ความสามารถในการสกัดโลหะของซิลิกาตกลง

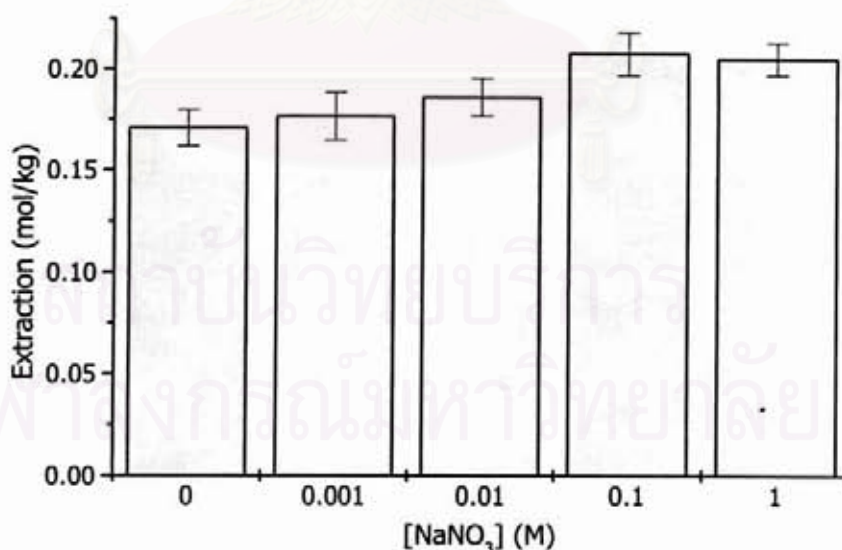
อีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ซิลิกาชนิดนี้สกัด Cu^{2+} ได้มากขึ้นเมื่อมีเกลือไนเตรดปนอยู่ อาจเนื่องมาจากไนเตรดไอออนที่ไปดึงเอา quaternary ammonium ion ออกจากพื้นผิวของซิลิกา ทำให้ประจุ

บวกและ steric hindrance ที่พื้นผิวลดลง ส่งผลให้ออกาสของ Cu^{2+} ในการเข้าไปเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ HPMSF มีมากขึ้น

อนึ่ง มีข้อสังเกตว่าเมื่อเปลี่ยนชนิดของซิลิกาที่ใช้ในการสกัดเป็น non-doped mesoporous silica ไม่พบว่าการสกัด Cu^{2+} เกิดขึ้นเลย ผลดังกล่าวจึงยืนยันว่า HPMSF ที่มีอยู่ใน HPMSF doped mesoporous silica มีบทบาทในการสกัด Cu^{2+} อย่างแท้จริง

2.1.1.4. ความเข้มข้นของ NaNO_3

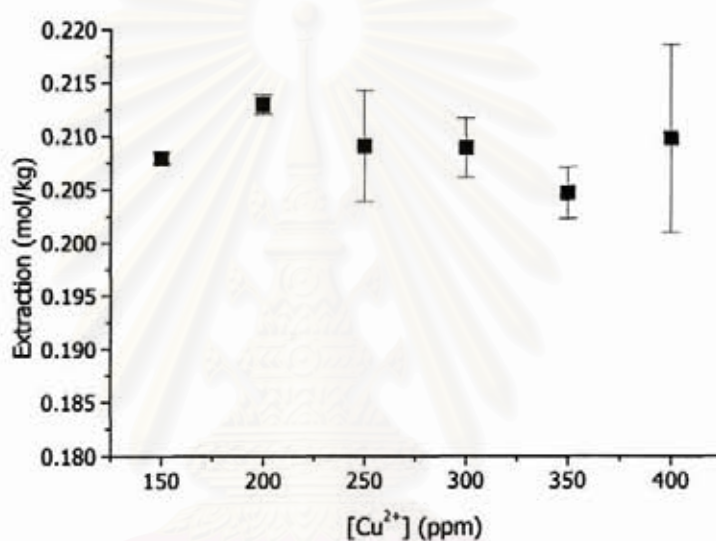
จากการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมา พบว่าเกลือไนเตรดมีผลในการช่วยเพิ่มความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกา จึงเป็นที่น่าสนใจว่าความเข้มข้นของเกลือไนเตรดจะมีผลกระทบต่อการศึกษา Cu^{2+} ของซิลิกาอย่างไร และจากการศึกษาในหัวข้อข้างต้น พบว่า NaNO_3 ให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานในการสกัดน้อยที่สุด ดังนั้น ในการศึกษาเรื่องนี้จึงได้เลือกใช้สารละลาย Cu^{2+} 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ NaNO_3 เป็นสารละลายเริ่มต้น โดยความเข้มข้นของ NaNO_3 ที่ใช้ในการศึกษามีค่าตั้งแต่ 0 จนถึง 1 M และทำการทดลอง 2 ครั้งในแต่ละสภาวะ ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 3.15 ซึ่งจะเห็นได้ว่าความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ NaNO_3 ในสารละลายเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากประจุและ steric effect ที่ลดลง ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น



รูปที่ 3.15 ผลของความเข้มข้น NaNO_3 ต่อการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica

2.1.1.5. ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Cu^{2+}

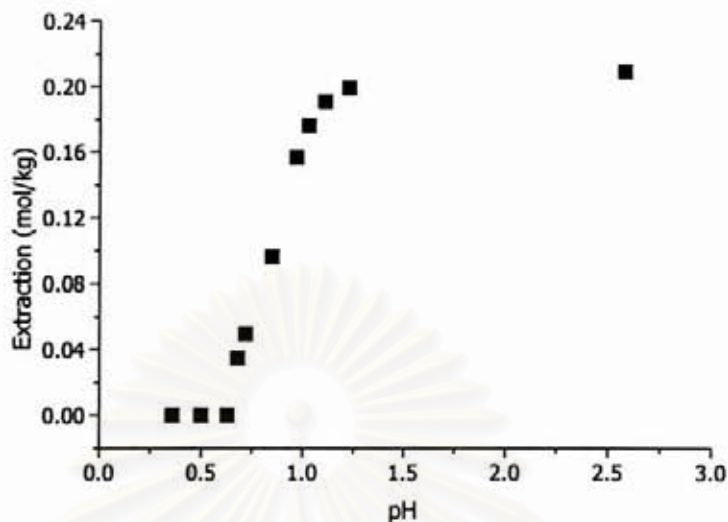
การศึกษาในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาความสามารถสูงสุดในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica โดยในการทดลองได้ใช้สารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้นตั้งแต่ 100-400 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M NaNO_3 เป็นสารละลายเริ่มต้น และทำการทดลอง 2 ครั้งในแต่ละสภาวะ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 3.16 ซึ่งพบว่าซิลิกาชนิดนี้มีความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ได้ 0.21 mol/kg และให้อัตราส่วนจำนวนโมล Cu^{2+} ต่อจำนวนโมล HPMSP ใกล้เคียง 0.50 แสดงถึงการเกิด $\text{Cu}(\text{PMSP})_2$ หลังการสกัด โดยผลการทดลองเหล่านี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [20]



รูปที่ 3.16 ความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica

2.1.1.6. pH ของสารละลาย Cu^{2+}

จากงานวิจัยที่ผ่านมา [19] พบว่าถ้าใช้สารละลาย Cu^{2+} ซึ่งปราศจาก 0.01 M HNO_3 เป็นสารละลายเริ่มต้น จะทำให้ค่า pH หลังการสกัดมีค่าสูงกว่า pH ที่ทำให้เกิดการตกตะกอน $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ทำให้ไม่สามารถตรวจสอบสมบัติในการสกัดโลหะของซิลิกาได้ นอกจากนั้นเพื่อประโยชน์ในการนำซิลิกาชนิดนี้ไปใช้กับการสกัดโลหะที่ได้จากน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งมักมีค่า pH ต่ำ การศึกษาถึงผลกระทบของ pH ของสารละลายต่อสมบัติในการสกัดโลหะของซิลิกาจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ในการทดลองนี้จึงได้ศึกษาปัจจัยดังกล่าวโดยใช้สารละลาย Cu^{2+} ใน 0.1 M NaNO_3 ที่ค่า pH ต่างๆ เป็นสารละลายเริ่มต้น ผลการศึกษาพบว่า ค่า pH ของสารละลายหลังการสกัด (ซึ่งเป็นค่า pH ที่สภาวะสมดุล) มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยทุกชุดการทดลอง โดยผลการสกัด Cu^{2+} ณ pH ที่สภาวะสมดุล ปรากฏดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 ผลของ pH ต่อการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica

จากรูป จะเห็นได้ว่า HPMSP doped mesoporous silica ไม่สามารถสกัด Cu^{2+} เมื่อ pH ต่ำกว่า 0.6 จากนั้นการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อ pH เพิ่มมากขึ้น และมีความสามารถในการสกัด Cu^{2+} มากที่สุดและคงที่เมื่อ pH มีค่าตั้งแต่ 1.2 เป็นต้นไป ค่า pH ที่ต่ำนี้แสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ติระหว่างโมเลกุล HPMSP กับ Cu^{2+} หนึ่ง การที่ HPMSP doped mesoporous silica มีคุณสมบัติในการสกัด Cu^{2+} ได้ดีในสภาวะที่เป็นกรดสูงเช่นนี้ ย่อมเป็นผลดีต่อการนำซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์กับการสกัดโลหะจากน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรมต่อไป

2.1.1.7. การหาค่าคงที่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange equilibrium constant)

จากงานที่เกี่ยวข้องกับการใช้โมเลกุล HPMSP ในการสกัดด้วยเฟสของเหลว พบว่าสมดุลที่เกิดขึ้น คือ



โดย M^{n+} แทนไอออนของโลหะ และ HL แทนโมเลกุลอินทรีย์ในรูปกรดที่ทำหน้าที่ในการสกัด

ถ้าสมมติให้ในการสกัดด้วยเฟสของแข็งนี้เกิดสมดุลในลักษณะเดียวกัน ดังนั้นค่าคงที่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออนคือ

$$K = \frac{[(\text{ML}_n)_{\text{solid}}] [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] [(\text{HL})_{\text{solid}}]^n}$$

และมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient, D) ดังนี้

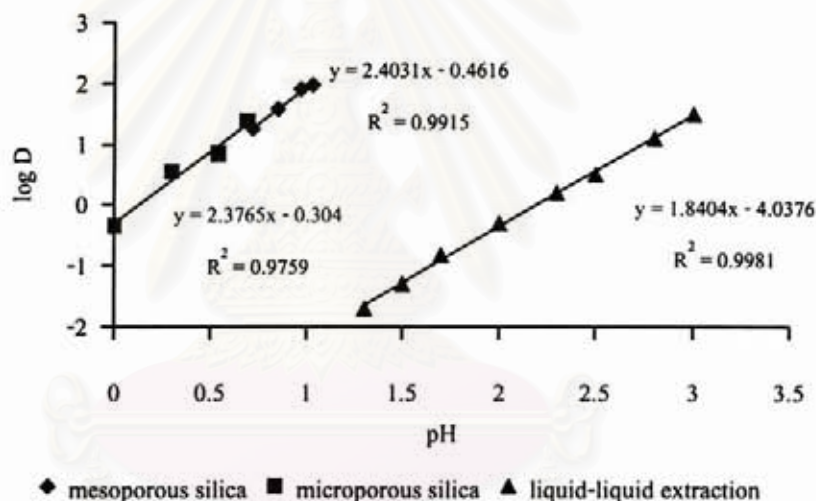
$$D = \frac{[(\text{ML}_n)_{\text{solid}}]}{[\text{M}^{n+}]}$$

จากสมการค่า K และ D ทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การกระจายกับค่า pH ได้ กล่าวคือ

$$\log D = \log K + n \text{ pH} + n \log [(HL)_{\text{solid}}]$$

จะเห็นได้ว่าค่าความชันที่ได้จากกราฟระหว่าง $\log D$ กับ pH นั้น บ่งบอกถึงจำนวนของโปรตอนที่เกิดการแลกเปลี่ยนในระหว่างที่เกิดการสกัด ซึ่งก็คือจำนวนของลิแกนด์ที่เกิดปฏิกิริยานั้นเอง

เมื่อนำข้อมูลจากหัวข้อ 2.1.1.6. มาหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การกระจายกับค่า pH เปรียบเทียบกับผลที่ได้จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสกัดด้วยเฟสของเหลวและการสกัดด้วยเฟสของแข็งแต่ใช้ HPMSF doped microporous silica แทน [19] ปรากฏผลดังแสดงในรูปที่ 3.18 ดังนี้



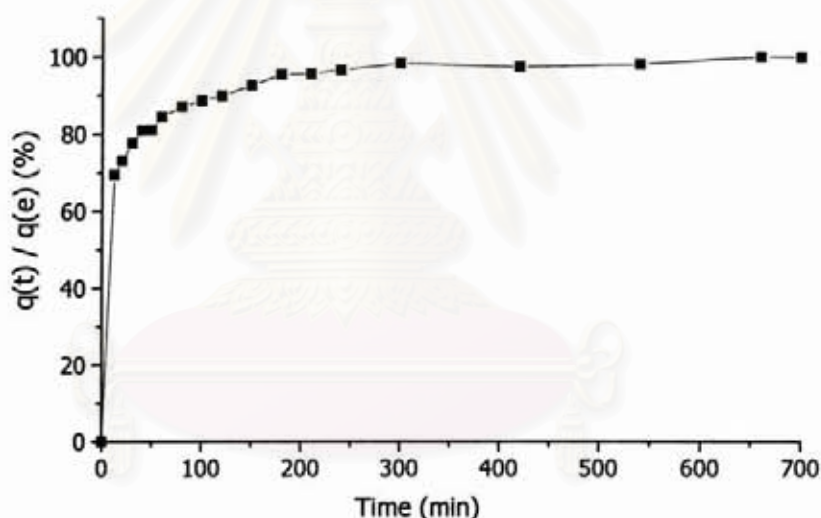
รูปที่ 3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การกระจายกับค่า pH ที่สภาวะสมดุลในการสกัด Cu^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica, HPMSF doped microporous silica และการสกัด Cu^{2+} ด้วยสารละลาย HPMSF ในโทลูอีน

จากรูปที่ 3.18 พบว่าทุกชุดการทดลองได้ความชันของกราฟเข้าใกล้ 2 ซึ่งแสดงว่าสมดุลการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นในการสกัดด้วยเฟสของแข็งนี้ เป็นเช่นเดียวกันกับสมดุลการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นในการสกัดด้วยเฟสของเหลว แต่มีการเคลื่อนของสมดุลย์ไปทางค่า pH ที่ต่ำลงประมาณ 2 หน่วย ซึ่งแสดงถึงข้อได้เปรียบของการสกัดด้วยเฟสของแข็งดังได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม การที่ความชันของกราฟมีค่ามากกว่า 2 เล็กน้อยนั้น น่าจะเป็นผลมาจากการมีส่วนร่วมในการแลกเปลี่ยนไอออนของหมู่ซิลานอลที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาขณะทำการสกัดโลหะ

ถ้าสมมติให้จำนวนโปรตอนที่เกิดการแลกเปลี่ยนในระหว่างการสกัดโลหะมีค่าเท่ากับสอง จะสามารถหาค่าคงที่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ และพบว่าได้ค่า K เท่ากับ 4.20 ± 0.52 kg/L ซึ่งขัดแย้งกับรายงานของ Intasiri ที่ได้ค่า K เท่ากับ 68 kg/L [19] ค่าความแตกต่างนี้น่าจะเป็นผลมาจากปริมาณที่มากกว่าของ HPMSP ที่มีอยู่ในซิลิกาในงานวิจัยดังกล่าว (i.e. มีปริมาณ HPMSP 0.1424 โมลต่อปริมาณซิลิกา 1 โมล)

2.1.1.8. เวลาในการสกัด

ในการสกัดโลหะด้วยเฟสของแข็ง นอกจากความสามารถในการสกัดที่ดีแล้ว อัตราเร็วในการสกัดนับเป็นปัจจัยสำคัญอีกประการหนึ่ง ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาถึงเวลาที่ซิลิกาใช้ในการสกัดโลหะจนถึงสภาวะสมดุล ซึ่งผลการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกา ณ เวลาใดๆ, $q(t)$ ต่อค่าการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่สมดุล, $q(e)$ ต่อเวลาที่ผ่านไป แสดงดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกา ณ เวลาใดๆ ต่อค่าการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาที่สภาวะสมดุลกับเวลาที่ใช้ในการสกัด

จากรูปที่ 3.19 พบว่าซิลิกาสามารถสกัด Cu^{2+} ได้เร็วมาก โดยสกัดได้มากกว่าครึ่งหนึ่งภายในเวลา 12 นาที และเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลา 150 นาที อย่างไรก็ตาม ในการทดลองนี้ไม่สามารถหาได้ว่าการสกัดที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาอันดับใด เนื่องจากเวลาที่ทำการนำสารออกมาวิเคราะห์ในครั้งแรกนั้นช้าเกินไป (i.e. 12 นาที) ซึ่ง ณ เวลาดังกล่าว การสกัดโลหะของซิลิกาได้เริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว อนึ่ง จากงานวิจัยของ Boos และคณะ [20] ซึ่งได้ทำการศึกษาอัตราเร็วในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาชนิดเดียวกัน พบว่าซิลิกาชนิดนี้สามารถสกัด Cu^{2+} ได้มากกว่าครึ่งหนึ่งของ

ค่าที่สกัดได้ที่สภาวะสมดุลเมื่อเวลาผ่านไปเพียง 4 นาทีเท่านั้น ซึ่งการที่ซิลิกานี้มีอัตราเร็วในการสกัดโลหะสูง น่าจะเป็นผลมาจากการที่ทุกโมเลกุล HPMSP นั้นสามารถเข้าถึงได้ (high accessible HPMSP) ตามที่ได้เคยกล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้ ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าโมเลกุลเหล่านั้นอยู่ที่พื้นผิวของซิลิกา นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากการที่ HPMSP doped mesoporous silica ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีขนาดอนุภาคเล็กรวมทั้งมีพื้นที่ผิวมาก

2.1.2. ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+}

จากการทดลองที่ผ่านมา พบว่า HPMSP doped mesoporous silica ที่สังเคราะห์ได้ มีความสามารถในการสกัด Cu^{2+} อยู่ในเกณฑ์ดี อันเนื่องมาจากโมเลกุลที่ใช้โคปมีสมบัติในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ดีและเฉพาะเจาะจงกับโลหะดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าในกรณีของ Non-doped mesoporous silica นั้น ไม่สามารถสกัด Cu^{2+} ได้เลย จึงยืนยันได้ว่าประสิทธิภาพในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาในงานวิจัยครั้งนี้ เป็นผลเนื่องมาจาก HPMSP ที่ถูกโคปเข้าไปในซิลิกา งานวิจัยขั้นต่อไป จึงขยายไปสู่การสกัดโลหะชนิดอื่นเพิ่มเติม ได้แก่ Ni^{2+} และ Co^{2+} โดยปัจจัยต่างๆ ที่ทำการศึกษามีดังนี้

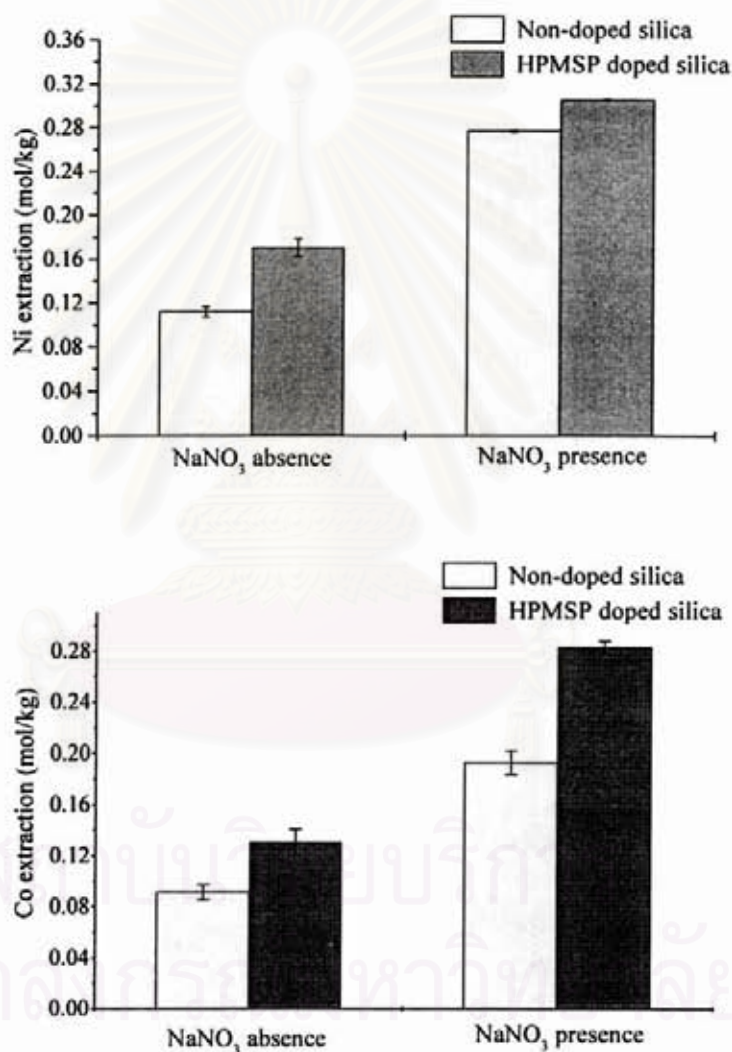
2.1.2.1. ชนิดของสารละลายที่ใช้ (medium)

การศึกษาในหัวข้อนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาสภาวะของสารละลาย (medium) ที่เหมาะสมต่อการสกัดโลหะของ non-doped mesoporous silica และ HPMSP doped mesoporous silica โดยสภาวะที่ศึกษามี 4 ชนิด ได้แก่ สารละลายโลหะในน้ำ, สารละลายโลหะใน 0.1 M $NaNO_3$, สารละลายโลหะใน 0.01 M HNO_3 , และสารละลายโลหะใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M $NaNO_3$ และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะเท่ากับ 200 ppm

ผลการศึกษาพบว่า ซิลิกาทั้งสองชนิดไม่สกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} เลยเมื่อใช้สารละลายโลหะ 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 หรือสารละลายโลหะ 200 ppm ใน 0.01 M HNO_3 และ 0.1 M $NaNO_3$ เป็นสารละลายเริ่มต้น ทั้งนี้เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวมีค่า pH ต่ำมาก จึงไม่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบ $Ni(PMSP)_2$ หรือ $Co(PMSP)_2$ ในทางตรงกันข้ามเมื่อใช้สารละลายโลหะ 200 ppm ในน้ำหรือสารละลายโลหะ 200 ppm ใน 0.1 M $NaNO_3$ เป็นสารละลายเริ่มต้น ทั้ง non-doped mesoporous silica และ HPMSP doped mesoporous silica สามารถสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ได้ (รูปที่ 3.20) โดยการมี $NaNO_3$ อยู่ในสารละลายได้ช่วยเพิ่มความสามารถในการสกัดโลหะของซิลิกาทั้งสองชนิด (Non-doped mesoporous silica: Ni^{2+} จาก 0.1120 mol/kg เป็น 0.2767 mol/kg; Co^{2+} จาก 0.0913 mol/kg เป็น 0.1927 mol/kg, HPMSP doped mesoporous silica: Ni^{2+} จาก 0.1704 mol/kg เป็น 0.3054 mol/kg; Co^{2+} จาก 0.1305 mol/kg เป็น 0.2830 mol/kg) ซึ่งความสามารถในการสกัดที่

เพิ่มขึ้นเมื่อมี NaNO_3 อยู่ในสารละลายนี้ สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกับกรณีของ Cu^{2+} ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว

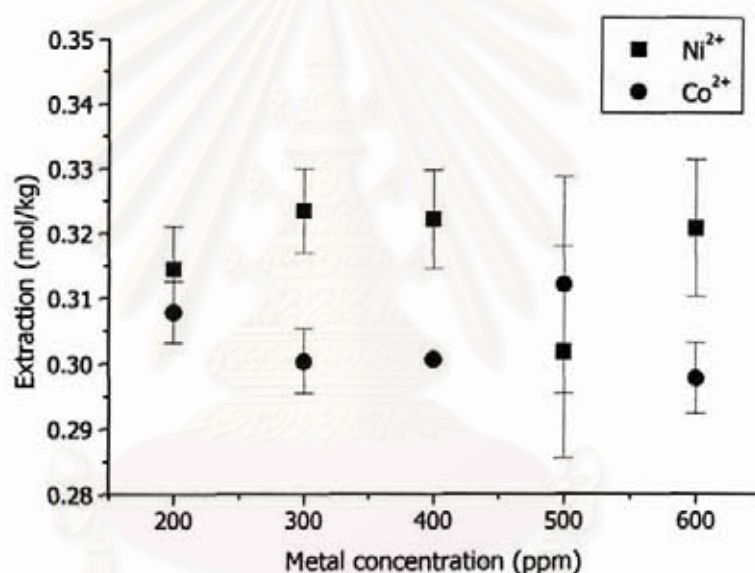
ส่วนการที่ non-doped mesoporous silica สามารถสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ได้นั้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากที่ผิวของซิลิกาชนิดนี้มีหมู่ซิลานอลซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่เฉพาะเจาะจง (non-specific site) อยู่เป็นจำนวนมาก และหมู่ซิลานอลนี้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะทั้งสองได้ดี โดยทำหน้าที่เป็น secondary interaction sites



รูปที่ 3.20 ผลการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ non-doped mesoporous silica และ HPMSP doped mesoporous silica ในสถานะที่สารละลายโลหะมีหรือไม่มี NaNO_3 ปนอยู่

2.1.2.2. ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะ

จากหัวข้อ 2.1.2.1. ที่ผ่านมา พบว่าชนิดของสารละลายโลหะที่เหมาะสมต่อการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} คือ สารละลายโลหะใน 0.1 M NaNO_3 การศึกษาในหัวข้อนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อหาความสามารถสูงสุดในการสกัดโลหะทั้งสองของ HPMSF doped mesoporous silica โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายตั้งแต่ 200-600 ppm ผลการสกัดปรากฏว่าซิลิกาชนิดนี้มีความสามารถในการสกัด Ni^{2+} เท่ากับ 0.3199 ± 0.0082 mol/kg และ Co^{2+} เท่ากับ 0.3009 ± 0.0057 mol/kg (รูปที่ 3.21) อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถหาค่าอัตราส่วนจำนวนโมลของโลหะที่ถูกสกัดต่อจำนวนโมล HPMSF ที่มีอยู่ในซิลิกาได้ เนื่องจากค่าความสามารถในการสกัดที่หาได้นั้นน่าจะเป็นผลมาจากความสามารถในการสกัดโลหะของหมู่ซิลิกานอลบนพื้นผิวซิลิการวมอยู่ด้วย



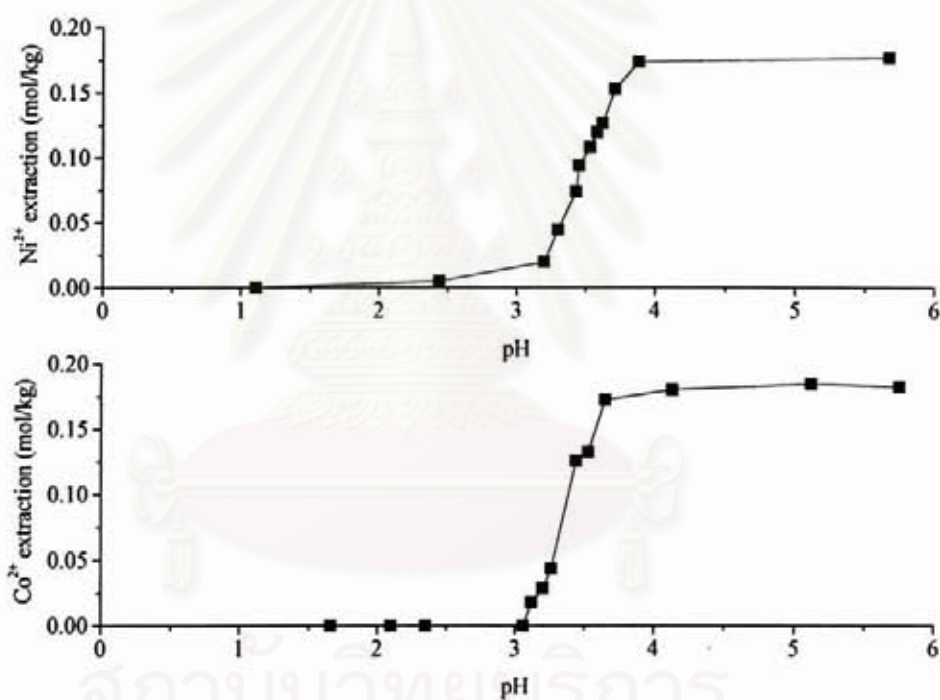
รูปที่ 3.21 ความสามารถในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ HPMSF doped mesoporous silica

2.1.2.3. pH ของสารละลายโลหะ

จากการศึกษาหา medium ที่เหมาะสมต่อการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} แล้วพบว่า HPMSF doped mesoporous silica ไม่สามารถสกัดโลหะทั้งสองชนิดได้ เมื่อใช้สารละลายโลหะที่มี 0.01 M HNO_3 อยู่ด้วยเป็นสารละลายเริ่มต้น ดังนั้นในงานวิจัยขั้นต่อมาจึงได้ศึกษาถึง pH ที่เหมาะสมต่อการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิลิกาชนิดนี้ และใช้สารละลายโลหะใน 0.1 M NaNO_3 ที่ปรับให้มีค่า pH ต่างๆ กันด้วย HNO_3 ผลการสกัดที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.22 ซึ่งพบว่า HPMSF doped mesoporous silica ไม่สามารถสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} เมื่อ pH ต่ำกว่า 2.4 และ 3.1 ตามลำดับ จากนั้นการสกัดโลหะทั้งสองของซิลิกาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อ pH เพิ่มขึ้น และมีความสามารถในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+}

มากที่สุด (0.18 mol/kg) และคงที่เมื่อ pH มีค่าตั้งแต่ 3.8 และ 3.6 เป็นต้นไปตามลำดับ การที่ความสามารถในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิลิกาตกลงในการทดลองเรื่องนี้เมื่อเทียบกับผลการทดลองในหัวข้อ 2.1.2.2 น่าจะเป็นผลมาจากการมี HNO_3 รวมอยู่ด้วยในสารละลาย ทำให้การแลกเปลี่ยนโลหะกับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา รวมทั้งการแลกเปลี่ยนโลหะกับโมเลกุล HPMSP เกิดได้น้อยลงอันเป็นผลมาจากไอออนร่วมที่มีอยู่ (common ion effect)

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากไม่ได้ทำการศึกษาปัจจัยนี้กับ non-doped mesoporous silica จึงทำให้ไม่สามารถคำนวณหาค่าคงที่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะทั้งสองชนิดนี้กับ HPMSP doped mesoporous silica ได้ เพราะไม่แน่ใจว่าค่าการสกัดที่ได้นี้จะมาจากโมเลกุล HPMSP เพียงอย่างเดียวหรือไม่

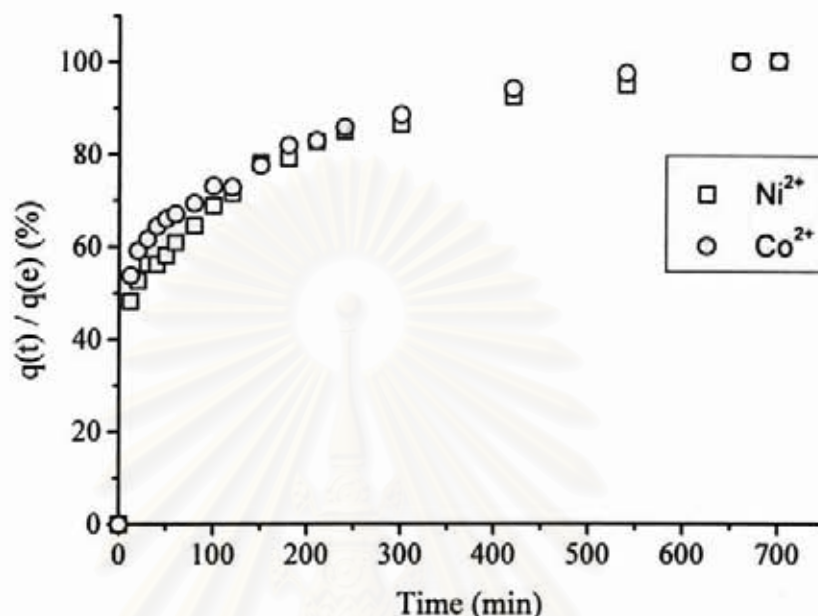


รูปที่ 3.22 ผลของ pH ต่อการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica

2.1.2.4. เวลาในการสกัด

ผลการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของ HPMSP doped mesoporous silica ณ เวลาใดๆ ต่อค่าการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิลิกาที่สมดุลต่อเวลาที่ผ่านไป แสดงดังรูปที่ 3.23 ซึ่งพบว่าให้ผลในทำนองเดียวกันกับในกรณีของ Cu^{2+} กล่าวคือ การสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิลิกาเกิดขึ้นเร็วมาก โดยสกัดได้มากกว่าครึ่งหนึ่งภายในเวลา 12 นาที และยังคงไม่สามารถหาได้ว่าการสกัดโลหะทั้งสองของซิลิกา

เป็นปฏิกิริยาอันดับใด เนื่องจากเวลาที่ทำการนำสารออกมาวิเคราะห์ในครั้งแรกนั้นช้าเกินไป (i.e. 12 นาที) โดยที่เวลาดังกล่าวการสกัดโลหะของซิติกาได้เริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว

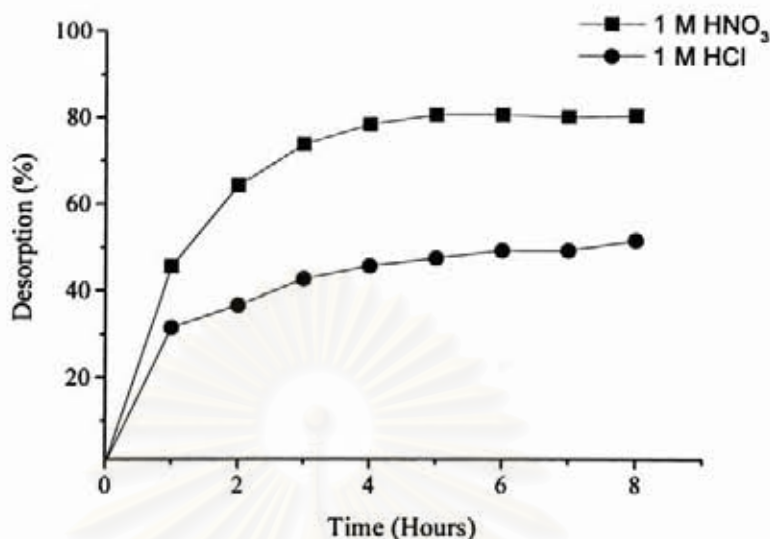


รูปที่ 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิติกา ณ เวลาใดๆ ต่อค่าการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ของซิติกาที่สภาวะสมดุลกับเวลาที่ใช้ในการสกัด

2.2. การดีซอร์ฟโลหะ (Metal desorption)

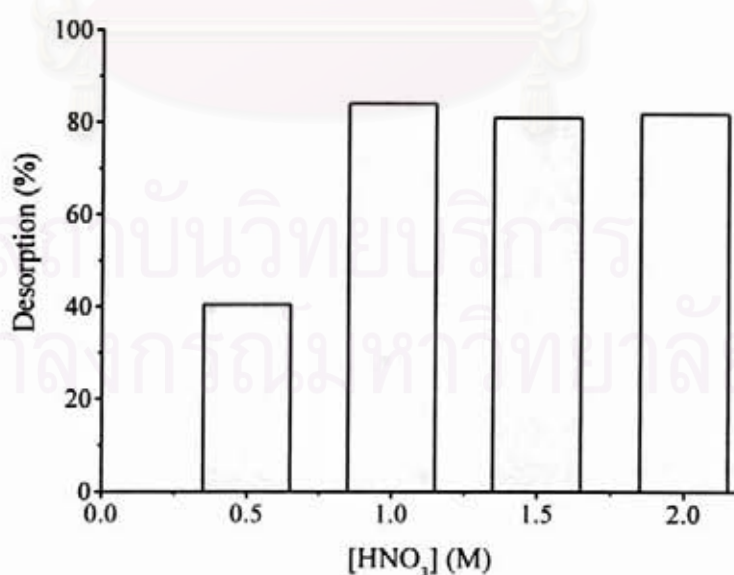
2.2.1. การดีซอร์ฟคอปเปอร์

การนำซิติกาไปใช้งานในการสกัดด้วยเฟสของแข็งนั้น เมื่อศึกษาถึงความสามารถในการสกัดโลหะแล้ว การศึกษาถึงการดีซอร์ฟโลหะย่อมเป็นสิ่งจำเป็น ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการดีซอร์ฟโลหะและเริ่มจากการดีซอร์ฟ Cu ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica โดยใช้ 1 M HNO_3 และ 1 M HCl เป็นสารละลายที่ใช้ในการดีซอร์ฟ และศึกษาถึงผลของเวลาที่มีต่อการดีซอร์ฟ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.24 ซึ่งพบว่า เมื่อใช้ 1 M HNO_3 เป็นสารละลายที่ใช้ในการดีซอร์ฟ สามารถดีซอร์ฟ Cu ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica ได้ถึง 80% ภายในเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่ถ้าใช้ 1 M HCl เป็นสารละลายที่ใช้ในการดีซอร์ฟ สามารถดีซอร์ฟ Cu ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica ได้เพียง 50% เท่านั้น แม้จะใช้เวลาในการดีซอร์ฟถึง 8 ชั่วโมงแล้วก็ตาม ดังนั้น 1 M HNO_3 จึงเป็นสารละลายที่เหมาะสมต่อการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica มากกว่า 1 M HCl



รูปที่ 3.24 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica โดยใช้กรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกกับเวลาที่ใช้ในการดีซอร์ฟ

การศึกษาขั้นต่อมา เกี่ยวข้องกับการหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของกรดไนตริกต่อการดีซอร์ฟคอปเปอร์ โดยความเข้มข้นของกรดไนตริกที่ใช้ในการศึกษามีค่าตั้งแต่ 0.5-2.0 M และใช้เวลาในการดีซอร์ฟ 8 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.25 ซึ่งยืนยันว่า 1 M HNO₃ เป็นสารละลายที่เหมาะสมต่อการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica



รูปที่ 3.25 ผลของความเข้มข้นของ HNO₃ ต่อการดีซอร์ฟคอปเปอร์ออกจาก HPMSF doped mesoporous silica

2.2.2. การดัดซอร์ฟนิกเกิลและโคบอลต์

การศึกษาเรื่องการดัดซอร์ฟนิกเกิลและโคบอลต์ออกจาก HPMSP doped mesoporous silica ในงานวิจัยนี้ใช้ 1 M HNO₃ เป็นสารละลายในการดัดซอร์ฟ และใช้เวลาในการศึกษา 8 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่า 1 M HNO₃ สามารถดัดซอร์ฟนิกเกิลและโคบอลต์ได้ 70% และ 100% ตามลำดับ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4 ข้อสรุป

4.1. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้บรรลุวัตถุประสงค์หลัก กล่าวคือ สามารถสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica ได้ โดยใช้กระบวนการโซล-เจลร่วมกับการใช้สารลดแรงตึงผิวที่ทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ และซิลิกาตั้งกล่าวสามารถนำไปใช้งานทางด้านโซลิดเฟสเอ็กซ์แทรคชันของโลหะจากสารละลายเอเควียสได้

การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica สรุปได้ว่า สภาวะที่ควรใช้ ได้แก่ การใช้ 0.1 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ และใช้อัตราส่วน โมล HPMSP/TEOS เท่ากับ 0.06 เพราะทำให้ได้เมโซพอร์สซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นผลึกที่กรองได้ง่าย มีขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาคที่กระจายอยู่ในช่วงแคบ โดยโมเลกุล HPMSP ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกานั้น สารละลายสามารถเข้าถึงได้ จึงส่งเสริมให้ประสิทธิภาพในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาชนิดนี้ สูงถึง 0.21 mol/kg โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{PMSP})_2$ นอกจากนั้นซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ในแต่ละครั้งยังมี reproducibility ที่สูงอีกด้วย

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะทรานซิชันของ HPMSP doped mesoporous silica พบว่า ปัจจัยที่มีผลในการเพิ่มความสามารถในการสกัด Cu^{2+} ของซิลิกาชนิดนี้ ได้แก่ ปริมาณของซิลิกาที่ใช้ในการสกัด การมีเกลือไนเตรต (i.e. NaNO_3 , KNO_3 และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ปนอยู่ในสารละลายโลหะ และ pH ของสารละลายโลหะ สำหรับปัจจัยหลังสุดนี้ได้ส่งผลต่อการเพิ่มความสามารถของ HPMSP doped mesoporous silica ในการสกัด Ni^{2+} และ Co^{2+} ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ยังพบว่า การสกัดโลหะทั้ง 3 ชนิดของ HPMSP doped mesoporous silica เกิดในเวลาอันรวดเร็ว โดยสามารถสกัดได้มากกว่า 50% ภายในเวลาเพียง 10 นาที

สำหรับการศึกษาการดีซอร์ฟโลหะออกจาก HPMSP doped mesoporous silica ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า 1 M HNO_3 คือสารที่เหมาะสมต่อการดีซอร์ฟโลหะทั้ง 3 ชนิด ออกจากซิลิกา

4.2. ข้อเสนอแนะ

ผลการศึกษาทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับสมบัติในการสกัดและการดีซอร์ฟโลหะของ HPMSP doped mesoporous silica แสดงให้เห็นว่าซิลิกาชนิดนี้สามารถใช้เป็น adsorbent ในงานทางด้าน การสกัดโลหะด้วยเฟสของแข็งได้ อย่างไรก็ตามยังมีหัวข้อที่น่าสนใจในการศึกษาต่อไป ดังนี้

- การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica ให้มีสมบัติในการทนต่อความร้อนมากขึ้น
- การศึกษาความสามารถของ HPMSP doped mesoporous silica ในการสกัด Cu^{2+} , Ni^{2+} และ Co^{2+} ที่ปนอยู่ในสารละลายเดียวกัน เพื่อหาความเฉพาะเจาะจงต่อชนิดโลหะของซิลิกาชนิดนี้
- การศึกษาถึงผลกระทบของเกลือชนิดอื่นๆ เช่น NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, Na_2CO_3 ที่มีต่อการสกัดโลหะของ HPMSP doped mesoporous silica
- การศึกษาถึงผลกระทบของชนิดของ anion ของโลหะ เช่น $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ที่มีต่อการสกัดโลหะของ HPMSP doped mesoporous silica
- การศึกษาการสกัดโลหะของ HPMSP doped mesoporous silica โดยใช้ระบบ on line เพื่อให้สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง และจะได้นำมาใช้กับงานทางด้าน preconcentration สารที่มีปริมาณน้อยต่อไป
- การประยุกต์ HPMSP doped mesoporous silica ให้ใช้ประโยชน์กับสารตัวอย่างจริงจากสิ่งแวดล้อม เช่น การสกัดโลหะปริมาณน้อยที่ปนเปื้อนในอาหาร การสกัดโลหะที่มาจากน้ำทิ้งจากพื้นที่เกษตรกรรมและจากโรงงานอุตสาหกรรม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง



1. M. -C. Hennion, *J. Chromatogr. A*, 1999, **856**, 3-54.
2. I. Liska, *J. Chromatogr. A*, 2000, **885**, 3-16.
3. Y. Yamini, M. Chaloosi and H. Ebrahimzadeh, *Talanta*, 2002, **56**, 797-803.
4. M. Grotti, M. L. Abemoschi, F. Soggia *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 46-51.
5. Y. Shiraishi, G. Nishimura, T. Hirai *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 5065-5070.
6. L.L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33-72.
7. R. K. Iler, *The chemistry of silica*, New York: John Wiley & Sons, INC., 1979, 866 p.
8. K. J. Edler, J. Daugherty, R. Duranol *et al.*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 1995, **102**, 213-230.
9. S. Umetani and M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, **56**(11), 3456-3459.
10. M. Lakkis, Z. Lakkis, G. J. Goetz-Grandmont and J. -P. Brunette, *Monatsh. Chem.*, 1991, **122**, 9-15.
11. Sigit, G. J. Goetz-Grandmont and J. -P. Brunette, *Monatsh. Chem.*, 1998, **129**, 787-797.
12. O. Lev, *Analisis*, 1992, **20**, 543-553.
13. M. A. Zaitoun and C. T. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1857-1860.
14. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834-10843.
15. K. W. Gallis, J. T. Araujo, K. J. Duff *et al.*, *Adv. Mater.*, 1999, **11**(17), 1452-1455.
16. J. Seneviratne and J. A. Cox, *Talanta*, 2000, **52**, 801-806.
17. A. Tong, Y. Akama and S. Tanaka, *Analyst*, 1990, **115**, 947-949.
18. A. Tong and Y. Akama, *Anal. Sci.*, 1991, **7**, 83-86.
19. A. Intasiri, "4-Acylpyrazolone doped silica: synthesis, characterization, metal complexation and application to preconcentration", Ph. D. Dissertation, Graduate school, Louis Pasteur University, 2000.
20. A. Boos, A. Intasiri, J. P. Brunette *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 886-889.
21. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul *et al.*, *Pure appl. chem.*, 1985, **57**(4), 603-619.

ภาคผนวก

การคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา

พิจารณาตารางแสดงจำนวน โมลของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica ดังนี้

ตารางที่ ผ.1 ตัวอย่างปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ HPMSP doped mesoporous silica

TEOS (g)	H ₂ O (0.1 M NaOH) (g)	CTAB (g)	MeOH (g)	HPMSP (g)
5.2329	62.9696	1.6401	10.1429	0.6600

จากตาราง ผ.1 สามารถคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาแต่ละชนิดได้ตามตัวอย่างการคำนวณ ดังนี้

จากปริมาณ TEOS 5.2329 g คิดเป็น TEOS 0.0251 โมล

จะได้ SiO₂ 0.0251 โมล คิดเป็น SiO₂ 0.0251x60.0843 = 1.5081 g

ปริมาณ CTAB 1.6041 g ก็มี CTA⁺ = (1.6401/364.46)x284.56 = 1.2805 g

ปริมาณ HPMSP ที่มีในซิลิกา = 0.6600 g

รวมมีปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา = 1.2805 + 0.6600 = 1.9405 g

น้ำหนักของซิลิกา = 1.5081 + 1.2805 + 0.6600 = 3.4486 g

ดังนั้นปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา คิดเป็น (1.9405/3.4486)x100 = 56.27 %

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

