

การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนโดยตัวกลางดูดซับซิลิเกต
ที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกันในวัฏภาคน้ำ

นางสาวรัตติกานต์ ฉำทรัพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

Adsorption of 17 α -Methyltestosterone
by different porous silicate adsorbents in aqueous phase

Miss Ruttikarn Chamsub

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering

Department of Environmental Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนโดยตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกันในวัฏภาคน้ำ

โดย

นางสาวรัตติกานต์ ฉำทรัพย์

สาขาวิชา

วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต รัตนธรรมสกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เบญจพร สุวรรณศิลป์)

..... กรรมการ
(ดร. อรอนงค์ ลาภปริสุทธิ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. สุวัฒน์ สูงเลิศสง่าฟ้า)

รัตติกานต์ คำทรัพย์ : การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนโดยตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกันในวัฏภาคน้ำ. (Adsorption of 17 α -Methyltestosterone by different porous silicate adsorbents in aqueous phase) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล, 135 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับประเภทพอร์ซิลิเกตที่มีขนาดรูพรุนต่างกัน ได้แก่ เฮกซะโกนอล มีโซพอร์ซิลิเกต (HMS) เฮกซะโกนอล มีโซพอร์ซิลิเกต ที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยไททาเนียม (Ti-HMS) ซานตาบาบารา แอซิด 15 (SBA-15) ซานตาบาบารา แอซิด 15 ที่มีการขยายรูพรุนโดยไซโคเฮกเซน (SBA-CHX) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ (PAC และ GAC) NaY Zeolite (NaY) และอนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SP) จากการศึกษาพบว่า MT สามารถถูกดูดซับได้อย่างรวดเร็วบนตัวกลางดูดซับ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX จากนั้นเกิดการคายซับจนเข้าสู่สมดุล ส่วน NaY และ SP ไม่เกิดการดูดซับ MT ตลอดการทดลอง เนื่องจากขนาดรูพรุนของ NaY ที่เล็กกว่า MT และการไม่มีรูพรุนของ SP การดูดซับ MT ไม่เป็นไปตามสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน ไอโซเทอมการดูดซับของทุกตัวกลางดูดซับสอดคล้องกับสมการฟรุนด์ลิช นอกจากนี้ลักษณะโครงสร้างรูพรุน ขนาดรูพรุน รวมถึงพื้นที่ผิวส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์และประสิทธิภาพการดูดซับ MT จากผลการทดลองพบว่า SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด (ยกเว้น GAC และ PAC) แต่ SBA-CHX ที่มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่ากลับมีประสิทธิภาพต่ำกว่า SBA-15 เล็กน้อย เนื่องจากปรากฏการณ์การคายซับที่เกิดขึ้นจึงทำให้ MT สามารถคายซับออกได้ง่ายในตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ จากการศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ MT พบว่าที่พีเอช 5 มีประสิทธิภาพสูงสุดซึ่งอาจเนื่องจากแรงพันธะไฮดรอกซิล

ภาควิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อมลายมือชื่อ.....
 สาขาวิชา วิศวกรรมสิ่งแวดล้อมลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2556.....

##5370569021: MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEYWORDS : ADSORPTION / 17α -METHLYTESTOSTERONE / POROUS SILICATE / ZEOLITE /

RUTTIKARN CHAMSUB : ADSORPTION OF 17α -METHLYTESTOSTERONE BY DIFFERENT POROUS SILICATE ADSORBENTS IN AQUEOUS PHASE
ADVISOR : ASST. PROF. PATIPARN PUNYAPALAKUL, Ph.D., 135 pp.

Adsorption of 17α -Methyltestosterone (MT) by different porous silicate adsorbents (Hexagonal Mesoporous Silicate (HMS), Titanium substituted HMS (Ti-HMS), Santababara Acid 15 (SBA-15) and Pore expanded SBA (SBA-CHX)) was studied comparing with NaY Zeolite (NaY) powdered activated carbon (PAC) granular activated carbon (GAC) and superparamagnetic particle (SP). The results indicated that the adsorption of MT on HMS Ti-HMS SBA-15 and SBA-CHX was found to decrease rapidly in the first and then MT was significantly desorbed and reach equilibrium. NaY and SP cannot adsorb MT, because NaY has smaller pore structure comparing with molecular size of MT and SP has no porous structure. Adsorption of MT cannot be described by The pseudo-first-order and The pseudo-second-order kinetic model. Adsorption isotherm was well described by Freundlich isotherm by non-linear estimation. The kinetic and adsorption capacity of MT are significantly influenced by the porous and crystalline structures, in terms of the pore size and volume as well as surface area. SBA-15 had highest MT adsorption capacity (not included GAC and PAC). However, SBA-CHX which has largest pore structure did not perform highest adsorption capacity, this might relate to too large pore structure might enhance desorption of MT from pore. All adsorbents had highest MT adsorption capacities at pH 5, which might due to ion-dipole interaction.

Department : Environmental Engineering Student's Signature

Field of Study : Environmental Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2013.....

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้โอกาส คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆ ของการวิจัย มาโดยตลอด

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต รัตนธรรมสกุล ดร. อรอนงค์ ลาภบริสุทธิ ดร. เบญจพร สุวรรณศิลป์ และ ดร.สุวัฒน์ สูงเลิศสง่าฟ้า ที่กรุณาใช้เวลาอันมีค่า เพื่อให้คำแนะนำ ทิศม แก้ไขให้งานวิจัยนี้เป็นไปในแนวทางที่ดี

ขอกราบขอบพระคุณ คณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกๆ ท่าน ที่ได้ให้ความรู้ในทุกๆ รายวิชา

ขอกราบขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ และเจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ทุกๆ ท่าน ที่กรุณาให้คำปรึกษาเป็นอย่างดี

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนด้านงบประมาณจากโครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษาและการพัฒนามหาวิทยาลัยแห่งชาติ ของสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา ภายใต้รหัสโครงการ FW1017A ศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย และ โครงการขับเคลื่อนการวิจัย ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในโครงการ “Fate and Removal of Emerging Micro-pollutants in Environmental” ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้ทุนสนับสนุนการวิจัย

ขอขอบคุณ ดร.พนิดา ปรางรัตน์ และ ดร.ภาณุ หงส์สวัสดิ์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในทุกๆ ด้านมาโดยตลอด นางสาวฉมนรี สุขเกษม นางสาวกัตตินาฏ สกุลสวัสดิพันธ์ นางสาวดาราริปี เพ็ชรพรหม นางสาวลักษิกา กองวิเชียร นายดิษยพงษ์ หกสุวรรณ นายเฉลิมเกียรติบุญลือ และนายธนากร อ้อมมุกดา ที่ช่วยทำการวิจัย รวมไปถึง พี่ เพื่อน และน้องทุกคน สำหรับกำลังใจและความช่วยเหลือ จนงานวิจัยสามารถสำเร็จลุล่วงด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่สนับสนุนและให้โอกาสในการศึกษาอย่างดีมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญภาพ.....	ฌ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ปรลนินล.....	4
2.2 การเปลงเพศปรลนินลโดยใช้ฮอร์โมน 17 แอลฟา - เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT).....	4
2.3 ฮอร์โมน.....	5
2.3.1 17 แอลฟา - เมธิลเทสโทสเตอโรน (17 α -methyltestosterone: MT)....	5
2.3.2 โครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17 แอลฟา – เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	5
2.3.3 พิษวิทยาของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	9
2.3.4 ผลกระทบของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่มีต่อมนุษย์.....	9
2.3.5 ผลกระทบของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่มีผลต่อสัตว์น้ำ.....	10
2.3.6 การแพร่กระจายของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน เมื่อเข้าสู่สิ่งแวดล้อม.....	10
2.4 กระบวนการดูดซับ (adsorption process).....	11
2.4.1 แรงดูดซับ และกระบวนการดูดซับทางกายภาพ.....	12
2.4.1.1 แรงดูดซับทางกายภาพ.....	12
2.4.1.2 แรงอิออน - คู่ขั้ว (Ion-dipole force).....	13
2.4.1.3 แรงอิออน - คู่ขั้วเหนี่ยวนำ (Ion-induced dipole force).....	13
2.4.1.4 พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding).....	13

2.4.1.5 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange).....	13
2.4.2 การดูดซับทางเคมี.....	14
2.4.3 ความตึงผิว (Surface Tension).....	14
2.4.4 ความพรุน (Porosity).....	15
2.4.5 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ (Surface Functional groups)	15
2.5 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecule Transfer).....	16
2.6 จลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	17
2.7 ความสามารถในการดูดซับ.....	19
2.8 กลไกการแพร่ภายในอนุภาค (Intraparticle diffusion mechanism).....	22
2.9 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ.....	22
2.10 มีโซพอร์สซิลิเกต.....	23
2.10.1 ประเภทและโครงสร้างของ มีโซพอร์สซิลิเกต.....	24
2.10.2 การสังเคราะห์วัสดุซิลิเกตที่มีรูพรุน.....	24
2.10.3 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอล มีโซพอร์สซิลิเกต (HMS).....	26
2.11 ซีโอไลต์ (Zeolite).....	26
2.11.1 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (pore structure).....	27
2.12 อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก.....	28
2.12.1 อนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก.....	28
2.12.2 การสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก.....	29
2.12.3 การประยุกต์ใช้อนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กในด้านต่างๆ.....	29
2.13 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon).....	30
2.14 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	32
2.14.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้ X-Ray Powder Diffraction (XRD)...	32
2.14.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว.....	33
2.14.3 การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุน.....	34
2.14.4 การวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว.....	34
2.15 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
2.15.1 ฮอร์โมน 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน.....	36

2.15.2 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ และ ปรากฏการณ์การดูดซับบนตัวกลางดูดซับประเภทซิลิเกต.....	37
2.16 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	40
บทที่ 3 ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย.....	41
3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี.....	41
3.1.1 วัสดุอุปกรณ์.....	41
3.1.2 สารเคมี.....	42
3.2 แผนการทดลอง.....	43
3.3 การเตรียมตัวกลางดูดซับ.....	44
3.3.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับเฮกซะโกนอล เมโซพอร์สซิลิเกต (HMS)...	44
3.3.2 การปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยการแทนที่ด้วยไทเทเนียม (Ti-HMS).....	45
3.3.3 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ Santa Babara Acid 15 (SBA-15).....	46
3.3.4 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ SBA-15 ขยายรูพรุนโดยไซโคเฮกเซน (SBA-CHX).....	46
3.3.5 การเตรียมตัวกลางดูดซับ NaY Zeolite.....	47
3.3.6 อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SP).....	47
3.3.7 ถ่านกัมมันต์.....	47
3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	47
3.4.1 วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึก.....	48
3.4.2 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน.....	48
3.4.3 วิเคราะห์หาความเป็นประจุ.....	48
3.4.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิว.....	49
3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	49
3.5.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้น 17 แอลฟา-เมธิล เทสโทสเตอโรนด้วยกระบวนการ Solid phase extraction (SPE).....	49
3.5.2 การวัดความเข้มข้น 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	54
3.6 การศึกษากระบวนการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	55
3.6.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน	56

	หน้า	
3.6.2	ศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	57
3.6.3	ศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิล เทสโทสเตอโรน.....	59
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์.....	61
4.1	สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	61
4.1.1	โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ.....	62
4.1.2	พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน.....	63
4.1.3	การวิเคราะห์หุ้มฟังก์ชันบนพื้นที่ผิว.....	65
4.1.4	การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นที่ผิว.....	68
4.2	การย่อยสลาย 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่พีเอช 5 7 และ 9.....	73
4.3	จลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	73
4.3.1	การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน ที่ความเข้มข้นต่ำ.....	73
4.3.2	การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน ที่ความเข้มข้นสูง.....	78
4.4	กลไกการแพร่ภายในอนุภาค.....	84
4.5	ผลของพีเอชที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโท สเตอโรนบนตัวกลางดูดซับ PAC และ GAC.....	88
4.6	การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ.....	90
4.7	การศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ.....	94
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	97
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	98
5.1.3	จลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	98
5.1.4	กลไกการแพร่ภายในอนุภาค.....	98
5.1.5	ผลของพีเอชที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ.....	99
	17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับ PAC และ GAC	
5.1.6	การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ.....	99
5.2	ข้อเสนอแนะ	100
	รายการอ้างอิง.....	101

ภาคผนวก.....	106
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	135

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ค่าการกระจายตัวของประจุ (Dipole Charges) ในโมเลกุล 17แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	7
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17แอลฟา – เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	8
ตารางที่ 2.3 การจำแนกกลุ่มสารที่อาจเป็นสารก่อมะเร็ง.....	9
ตารางที่ 2.4 อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต.....	25
ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับประเภท NaY และ HMZ.....	39
ตารางที่ 2.6 ผลการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	40
ตารางที่ 3.1 แสดงค่า IR Stretching Frequency ของหมู่ฟังก์ชันที่พบใน Ti-HMS.....	49
ตารางที่ 3.2 ค่า % Recovery ของสารละลาย MT โดยทำการแปลงชนิดของ Cartridge และตัวทำละลายต่างๆ ที่ใช้.....	51
ตารางที่ 3.3 ค่า % Recovery ของอัตราส่วนต่างๆ สำหรับการเพิ่มความเข้มข้น ด้วยกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE).....	52
ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	58
ตารางที่ 3.5 ตัวแปรในการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	59
ตารางที่ 3.6 ตัวแปรในการศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	60
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุน ของมีโซพอร์ซิลิเกตต่างๆ.....	64
ตารางที่ 4.2 ค่า pHzpc ของมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ.....	69
ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	72
ตารางที่ 4.4 ปริมาณการคายซับของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับ ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	75
ตารางที่ 4.5 ค่าตัวแปรจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	77
ตารางที่ 4.6 ปริมาณการคายซับของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	79

ตารางที่ 4.7 ค่าตัวแปรจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	83
ตารางที่ 4.8 ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	93

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	6
รูปที่ 2.2 ตำแหน่งอะตอมของโมเลกุล 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	6
รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ.....	17
รูปที่ 2.4 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์.....	20
รูปที่ 2.5 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช.....	21
รูปที่ 2.6 ประเภทและลักษณะของมีโซพอร์ชนิดต่างๆ.....	24
รูปที่ 2.7 โครงข่ายรูพรุน (porous network) ของซีโอไลต์ FAY BEA และ MOR.....	27
รูปที่ 2.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Magnetization (M) กับค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก (H) ของอนุภาคพาราแมกเนติก.....	29
รูปที่ 2.9 ลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์.....	31
รูปที่ 2.10 ไอโซเทอมของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC.....	34
รูปที่ 3.1 แผนภาพการทดลองการสังเคราะห์ และศึกษาคุณสมบัติของตัวกลางดูดซับ.....	43
รูปที่ 3.2 แผนภาพการทดลอง กระบวนการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	44
รูปที่ 3.3 โคโรมาโตแกรมของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	55
รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	63
รูปที่ 4.2 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ.....	66
รูปที่ 4.3 การจำแนกไอโซเทอมการดูดซับก๊าซตาม IUPAC.....	66
รูปที่ 4.4 การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) (BJH).....	67
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมของ FT-IR ของ Ti-HMS.....	68
รูปที่ 4.6 ประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์ชนิดเกิดชนิดต่างๆ.....	69
รูปที่ 4.7 ผลของ pH _{Zpc} ที่มีผลต่อการดูดซับ MT ที่ pH ต่างๆ.....	71
รูปที่ 4.8 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูดซับ.....	76
รูปที่ 4.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูด.....	81
รูปที่ 4.10 กลไกการแพร่ภายในอนุภาคของตัวกลางดูดซับชนิดเกิดชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	85
รูปที่ 4.11 กลไกการแพร่ภายในอนุภาคของตัวกลางดูดซับชนิดเกิดชนิดต่างๆ ที่ดูดซับ MT ความเข้มข้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	87

รูปที่ 4.12 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT.....	89
รูปที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	90
รูปที่ 4.14 ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงในหน่วยไมโครกรัมต่อ ตารางเมตร.....	92
รูปที่ 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิด PAC กับ GAC.....	93
รูปที่ 4.16 กลไกการดูดซับ MT ที่พีเอชเท่ากับ 5	94
รูปที่ 4.17 กลไกการดูดซับ MT ที่พีเอชเท่ากับ 7 และ 9	95
รูปที่ 4.18 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ	96

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) เป็นฮอร์โมนสังเคราะห์ ปัจจุบันมีการใช้อย่างแพร่หลายในการกระตุ้นให้ปลาเป็นเพศผู้ด้วยฮอร์โมน โดยเฉพาะเกษตรกรผู้เลี้ยงปลานิล เนื่องจากปลานิลเพศผู้มีอัตราการเจริญเติบโตมากกว่าเพศเมีย 2 เท่า ทำให้มีน้ำหนักมากกว่า และเป็นที่ต้องการของตลาด เกษตรกรจึงนิยมกระตุ้นให้ปลาเป็นเพศผู้ด้วยฮอร์โมน โดยมีการผสมอาหารให้ลูกปลาในสัดส่วน MT 60 มิลลิกรัมต่ออาหาร 1 กิโลกรัม นั้นหมายถึงมีปริมาณของฮอร์โมนนี้ปนเปื้อนลงในบ่ออนุบาลที่ระดับความเข้มข้น 1800 ไมโครกรัมต่อลิตร เมื่อมีการปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ สามารถตรวจพบปริมาณฮอร์โมนนี้ในตะกอนดินที่ความเข้มข้น 2.8-2.9 นาโนกรัมต่อกรัม นอกจากนี้ MT สามารถก่อให้เกิดมะเร็งตับในมนุษย์ (Soe และคณะ, 1992) เนื่องจากฮอร์โมนชนิดนี้ไม่สามารถถูกทำลายที่ตับ และยังส่งผลต่อความแข็งแรงของไข่ปลาเพศเมีย เมื่อได้รับปริมาณฮอร์โมนในระดับ 50-110 ไมโครกรัมต่อลิตร เป็นระยะเวลา 3 สัปดาห์ (Selzsam และคณะ, 2005) จากการศึกษาที่มีรายงานการทดลองการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในสภาวะแหล่งน้ำที่มีตัวรับอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน พบว่าในแหล่งน้ำที่มีออกซิเจน และซัลเฟตเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ปริมาณ MT สามารถถูกเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพได้ และการออกฤทธิ์ของฮอร์โมนหายไป ใน 2 สภาวะนี้ ส่วนในแหล่งน้ำที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนหรือสภาวะการสร้างมีเทน พบปริมาณ MT สามารถถูกเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพได้ แต่การออกฤทธิ์ของฮอร์โมนยังคงมีอยู่ ส่วนในสภาวะที่มีเหล็กและไนเตรตเป็นตัวรับอิเล็กตรอน MT ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพแต่อย่างใด (Holmklin และคณะ, 2010) และนอกจากนี้ยังมีรายงานการตรวจวัดปริมาณ MT หลังจากรับการปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ พบว่าความเข้มข้นของ MT สามารถลดลงจนเหลืออยู่ในระดับนาโนกรัมต่อลิตร โดยใช้ระยะเวลาอย่างน้อย 14 วัน แต่ในทางกลับกันพบปริมาณฮอร์โมนนี้ในดินและตะกอนดินเพิ่มมากขึ้นในสัดส่วนที่แตกต่างกันของดินแต่ละชนิด แต่การออกฤทธิ์ของฮอร์โมนยังคงมีอยู่ แสดงว่า MT มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับได้ ในงานวิจัยนี้จึงสังเคราะห์ตัวดูดซับประเภทซิลิเกตที่มีโครงสร้างของพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนแตกต่างกัน เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับและแรงของการดูดซับในสภาวะที่เหมาะสม

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวกลางดูดซับประเภทพอร์สซิลิเกต ในการกำจัด MT ก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1.2.1 ศึกษาประสิทธิภาพของการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน บนตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกัน

1.2.2 ศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับบนพื้นที่ผิวที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์สซิลิเกต และมีโซพอร์สซิลิเกต

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้จำลองการกำจัด 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนในน้ำทิ้ง ภายหลังจากกระตุ้นให้กลายเป็นเพศผู้ด้วยฮอร์โมนจากการทำประมงน้ำจืด โดยทำการสังเคราะห์น้ำตัวอย่าง และทดลองการดูดซับบนตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกัน โดยมีขอบเขตการดำเนินงานวิจัยดังนี้

1.3.1 ทำการวิจัยที่ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.3.2 สังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

1) สังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ Hexagonal Mesoporous Silicate และทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยการแทนที่ด้วยไทเทเนียม

2) สังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ Santa Babara Acid 15 และ Santa Babara Acid ที่มีการขยายรูพรุนด้วยการเติม Cyclohexane

1.3.3 ตัวกลางดูดซับเชิงพาณิชย์ที่ใช้ในการทดลองได้แก่ NaY Zeolite (NaY) Powdered Activated Carbon (PAC) และ Granular Activated Carbon (GAC)

1.3.4 ศึกษาจลนพลศาสตร์ การแพร่เข้าสู่รูพรุน และไอโซเทอมการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน จากน้ำเสียสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน 0-300 ไมโครกรัมต่อลิตรด้วยการทดลองแบบที่ละเทโดยตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

1.3.4 ศึกษาผลของพีไอเอช ต่อปรากฏการณ์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน บนตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงศักยภาพในการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน บนตัวกลางดูดซับแบบไมโครพอร์สซิลิเกต และมีโซพอร์สซิลิเกต

1.4.2 ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน บนตัวกลางดูดซับแบบไมโครพอร์สซิลิเกตและมีโซพอร์สซิลิเกต

1.4.3 ทราบถึงผลกระทบของการแพร่เข้าสู่รูพรุน ต่อการดูดซับของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน ในโครงสร้างซิลิเกตแบบต่างๆ

1.4.4 สามารถประเมินความเป็นไปได้ในการใช้ตัวกลางดูดซับชนิดพอร์สซิลิเกตในการป้องกันและการแพร่กระจายของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน จากพื้นที่อุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปลานิล (Holmklin และคณะ, 2010)

ปลานิล มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Oreochromis niloticus* เป็นปลาน้ำจืดที่มีการเพาะพันธุ์อย่างแพร่หลายในประเทศไทย เนื่องจากเป็นปลาที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ สามารถเพาะพันธุ์ได้ง่าย มีความอดทนและปรับตัวเข้ากับสภาพแวดล้อมได้ดี จากการศึกษาพบว่า ปลานิลทนต่อความเค็มได้ถึง 20 ส่วนในพันส่วน ทนต่อค่าความเป็นกรด-ด่างได้ดีในช่วง 6.5-8.3 และสามารถทนต่ออุณหภูมิได้ถึง 40 องศาเซลเซียส แต่ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส ปลานิลจะปรับตัวได้ไม่ดีนักทำให้มีการเจริญเติบโตได้ช้า เนื่องจากปลาชนิดนี้มีถิ่นกำเนิดในพื้นที่เขตร้อน ในประเทศไทยสามารถจำแนกการเลี้ยงปลานิลได้ 3 แบบ คือ 1) การเลี้ยงในบ่อดิน มักเป็นบ่อสี่เหลี่ยมผืนผ้าพื้นที่ประมาณ 50-1600 ตารางเมตร ความลึกบ่อประมาณ 1 เมตร บ่อประเภทนี้มักให้ผลผลิตสูงที่สุด เนื่องจากมีสภาพคล้ายคลึงกับลักษณะทางธรรมชาติ 2) การเลี้ยงในบ่อซีเมนต์อาจเลี้ยงในบ่อกลมหรือบ่อสี่เหลี่ยมผืนผ้า พื้นที่ประมาณ 10 ตารางเมตร ความลึกประมาณ 80 เซนติเมตร ในบ่อซีเมนต์นี้จะต้องมีการเติมอากาศให้เพียงพอกับปริมาณปลานิลที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามราคาในการก่อสร้างค่อนข้างสูงกว่าบ่อดิน เนื่องจากราคาของวัสดุที่ใช้ในการก่อสร้างและต้องการการบำรุงรักษาภายหลัง 3) การเลี้ยงในกระชัง มักทำการเลี้ยงภายในบ่อดินหรือตามแหล่งน้ำธรรมชาติ ขนาดของกระชังมักมีขนาดประมาณ 5 เมตร x 8 เมตร x 2 เมตร

2.2 การแปลงเพศปลานิลโดยใช้ฮอร์โมน 17 แอลฟา - เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

(กรมประมง, 2540)

วิธีการแปลงเพศปลานิลมี 4 วิธี ได้แก่ การคัดเพศ การผสมข้ามพันธุ์ การผลิตโดยใช้เทคโนโลยีชีวภาพ และการกระตุ้นให้ปลาเป็นเพศผู้ด้วยฮอร์โมน วิธีการแปลงเพศปลานิลโดยการใช้ฮอร์โมน MT เป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมมากที่สุด เพราะมีความสะดวกและง่ายต่อการนำไปใช้ โดยวิธีที่นิยมใช้มากที่สุดคือการผสมอาหารเข้ากับฮอร์โมน โดยอัตราส่วนของฮอร์โมน MT 60 มิลลิกรัมต่ออาหาร 1 กิโลกรัม จากนั้นใช้เลี้ยงลูกปลานิลในบ่ออนุบาล ซึ่งปริมาณของอาหารที่ให้ขึ้นอยู่กับอายุของลูกปลา โดยปกติจะมีการให้อาหารประมาณ 30% ของน้ำหนักตัว

ของลูกปลาในสัปดาห์แรก จากนั้นจะมีการลดอาหารที่ให้แก่ลูกปลา โดยในสัปดาห์ที่ 2 มีการให้อาหารประมาณ 20% ของน้ำหนักตัว และสัปดาห์ที่ 3 มีการให้อาหาร 15% ของน้ำหนักตัว ซึ่งวิธีนี้จะมีเปอร์เซ็นต์ของการแปลงเพศอยู่ที่ 86-100% จึงเป็นที่นิยมใช้มากที่สุด

2.3 ฮอริโมน (Reynolds, 1993)

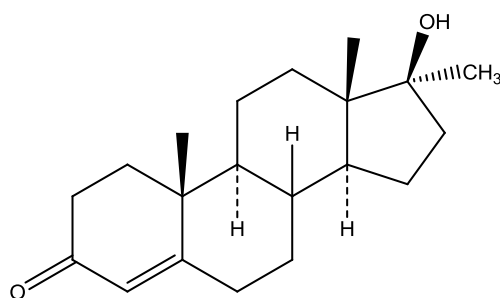
2.3.1 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (17 α -methyltestosterone: MT)

17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน เป็นสาร anabolic steroid เป็นอนุพันธ์สังเคราะห์ของเทสโทสเตอโรน มีหมู่เมทิลอยู่ตำแหน่งคาร์บอนแอลฟา 17 (C-17- α position) ของโมเลกุล ซึ่ง MT จะมีผลกระทบต่อร่างกาย เนื่องจาก MT ไม่สามารถถูกทำลายได้ที่ตับ ดังนั้นเมื่อเข้าสู่กระแสเลือดจะมีผลกระทบต่อร่างกาย MT เป็นฮอริโมนเพศชายที่ใช้ทางการแพทย์กรณีที่ร่างกายของเพศชายมีการสร้างฮอริโมนเพศน้อยลง หรือจากการขาดฮอริโมนเทสโทสเตอโรน นอกจากนี้ยังมีการใช้กับสตรีเพื่อรักษามะเร็งเต้านม และอาการปวดเต้านมเนื่องจากการตั้งครรภ์ ในสตรีวัยทองมีการใช้ฮอริโมนนี้ในการรักษาอาการต่างๆ ร่วมกับการใช้ฮอริโมนเอสโตรเจน

2.3.2 โครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน

1) โครงสร้างของ 17 แอลฟา - เมทิลเทสโทสเตอโรน

ชื่อทางเคมีของ MT คือ 17 เบต้า-ไฮดรอกซี-17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน คำพ้องคือ methyltestosteronum ชื่อในการทางการค้า คือ Android และ Virilon มีลักษณะเป็นของแข็ง โครงสร้างของ MT ประกอบด้วยวงอะโรมาติก 3 วง และคาร์บอน 5 เหลี่ยม 1 วง ดังรูปที่ 2.1 มีโครงสร้างคล้ายกับเทสโทสเตอโรน ต่างกันตรงที่ MT มีหมู่เมทิลอยู่ตำแหน่งคาร์บอนแอลฟา 17 (C-17- α position) ของโมเลกุล



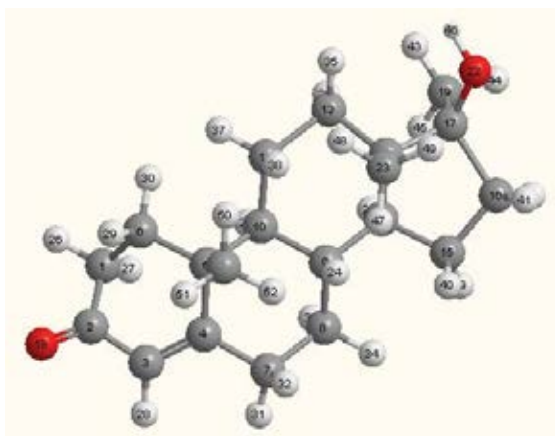
Methyltestosterone

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

2) สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17 แอลฟา - เมธิลเทสโทสเตอโรน

17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนมีความกว้างของโมเลกุลเท่ากับ 0.554 นาโนเมตร และมีความยาวของโมเลกุลเท่ากับ 1.164 นาโนเมตร ลักษณะการกระจายตัวของประจุเป็นไปตามรูปที่ 2.2 และตารางที่ 2.1 แสดงค่าการกระจายตัวของประจุ (Dipole Charges) ในโมเลกุล 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน แสดงดังตารางที่ 2.2 ค่าการละลายน้ำของ MT คือ 3.4 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่า $\log K_{ow}$ เท่ากับ 3.36 แสดงว่า MT มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับในดินหรือดินตะกอนมากกว่าละลายในน้ำ



รูปที่ 2.2 ตำแหน่งอะตอมของโมเลกุล 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

ตารางที่ 2.1 ค่าการกระจายตัวของประจุ (Dipole Charges) ในโมเลกุล 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน

ตำแหน่งอะตอม	ประจุ	ตำแหน่งอะตอม	ประจุ	ตำแหน่งอะตอม	ประจุ
C (1)	-0.35523	H (21)	0.15087	H (41)	0.14582
C (2)	0.33031	O (22)	-0.41824	H (42)	0.13686
C (3)	-0.33401	C (23)	-0.33190	H (43)	0.11590
C (4)	-0.05729	H (24)	0.15661	H (44)	0.14058
C (5)	-0.05254	C (25)	-0.33660	H (45)	0.12226
C (6)	-0.25488	H (26)	0.16096	H (46)	0.26813
C (7)	-0.23258	H (27)	0.17510	H (47)	0.12126
C (8)	-0.24931	H (28)	0.22266	H (49)	0.14572
C (9)	-0.16916	H (29)	0.16036	H (50)	0.12941
C (10)	-0.14280	H (30)	0.15253	H (51)	0.13531
C (11)	-0.14418	H (31)	0.14390	H (52)	0.12643
C (12)	-0.10746	H (32)	0.14894		
C (13)	-0.25156	H (33)	0.13515		
C (14)	-0.26131	H (34)	0.14197		
C (15)	-0.25921	H (35)	0.12623		
C (16)	-0.22543	H (36)	0.13995		
C (17)	0.11295	H (37)	0.12733		
O (18)	-0.31140	H (38)	0.14817		
C (19)	-0.37969	H (39)	0.12955		
H (20)	0.16013	H (40)	0.14043		

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17แอลฟา - เมทิลเทสโทสเตอโรน

(ChemIDplus Lite, 2008 อ้างถึงใน Limpiyakorn, 2009)

Hormone	Acronym	Structure	Mw	S (mg/l)	log K _{ow}	pKa	Half-life (hr)	VP (mmHg)	K _H (atm.m ³ /mole)
Estrone	E1	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270.4	30	3.13	10.3-10.8	19	1.42x10 ⁻⁷	3.8x10 ⁻¹⁰
17β-estradiol	17β-E2 or E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.4	3.6	4.01	10.5-10.7	13	1.26x10 ⁻⁸	3.64x10 ⁻¹¹
17α-estradiol	17α-E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.4	3.9	3.94	NA	NA	NA	NA
Estriol	E3	C ₁₈ H ₂₃ O ₃	288.4	441	2.45	10.4	NA	1.07x10 ⁻¹⁰	1.33x10 ⁻¹²
Ethinyl estradiol	EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.4	11.3	3.67	NA	36	2.67x10 ⁻⁹	7.94x10 ⁻¹²
Testosterone	-	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	288.4	23.4	3.32	NA	2-4	2.23x10 ⁻⁹	3.53x10 ⁻⁹
Methyltestosterone	MT	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	302.45	3.4	3.36	NA*	NA	1.85x10 ⁻⁸	4.68x10 ⁻¹²

* ค่าการแตกตัว (pKa) ของ OH เท่ากับ 10

2.3.3 พิษวิทยาของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (GENERIC EU MSDS, 2006)

17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนมีพิษอย่างเฉียบพลัน จากการทดลองในหนู พบว่า หนูที่ได้รับ MT เข้าทางปาก โดยมีค่า LD 50 เท่ากับ 2,500 มิลลิกรัมต่อลิตร MT สามารถเข้าสู่ทางร่างกายได้หลายทาง เช่น ทางการหายใจ ทำให้เกิดการระคายเคืองระบบทางเดินหายใจ ทางการกิน อาจเกิดอันตรายถ้ากลืนกินเข้าไป ทางผิวหนัง และทางตา อาจก่อให้เกิดการระคายเคืองได้

MT ถูกจัดให้อยู่ในสารก่อมะเร็งกลุ่ม 1B ซึ่งเป็นสารที่เป็นไปได้ที่จะก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์ (จัดโดย IARC OSHA ACGIH NTP หรือ EPA) จากการทดลองโดยการให้สัตว์ทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า หากได้รับ MT มากเกินไปตัวอ่อนในครรภ์ของสัตว์ทดลองจะเกิดความพิการแต่กำเนิด

ตารางที่ 2.3 การจำแนกกลุ่มสารที่อาจเป็นสารก่อมะเร็ง

กลุ่ม A	ก่อมะเร็งในมนุษย์
กลุ่ม B	เป็นไปได้ที่จะก่อมะเร็งในมนุษย์
กลุ่ม C	อาจจะก่อมะเร็งในมนุษย์
กลุ่ม D	ยังจำแนกไม่ได้ว่าเป็นสารก่อมะเร็ง
กลุ่ม E	ไม่ก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์

ที่มา : International Agency for Research on Cancer: IARC (2006)

2.3.4 ผลกระทบของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่มีต่อมนุษย์

17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนเป็นสารที่เป็นไปได้ที่จะก่อมะเร็งในมนุษย์ และก่อให้เกิดมะเร็งต่อมลูกหมาก เนื่องจาก MT จะเข้าไปกระตุ้นการเจริญเติบโตของฮอร์โมนเพศบวมนเนื้อเยื่อ เมื่อได้รับเป็นระยะเวลาต่อเนื่อง 30 ปีที่ระดับความเข้มข้น 6-9 มิลลิกรัมต่อลิตรต่อวัน (Nakata และ คณะ, 1997) MT เมื่อเข้าสู่ระบบทางเดินหายใจอาจก่อให้เกิดความผิดปกติต่อการทำงานของตับ ก่อให้เกิดการอักเสบของตับ (Soe และ คณะ, 1992)

2.3.5 ผลกระทบของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่มีผลต่อสัตว์น้ำ

ปลา eelpout เพศเมีย (*Zoarces viviparous*) ได้รับ MT ในปริมาณ 10-500 นาโนกรัมต่อลิตร จะทำให้เกิดการลดลงของการไหลเวียนโปรตีน vitellogenin ซึ่งเป็นโปรตีนที่แสดงถึงลักษณะของความเป็นเพศหญิง (Korsgaard, 2006)

หอยน้ำจืด ramshorn snail เพศเมีย (*Marisa cornuarietis*) จะเกิดการกระตุ้นการพัฒนาลักษณะความเป็นเพศผู้เมื่อได้รับ MT ที่ความเข้มข้น 100 – 1000 นาโนกรัมต่อลิตร ติดต่อกันนาน 3 เดือน (Oehlmann และ คณะ, 2004)

ปลา medaka จะมีโอกาสลดการตกไข่ในภาวะเจริญพันธุ์เมื่อได้รับ MT ในปริมาณ 46.8 นาโนกรัมต่อลิตร (Kang และ คณะ, 2008) นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อปลาคาร์ปและปลาเทราต์สายรุ้งได้รับ MT เป็นระยะเวลานานจะเกิดการยับยั้งการผลิตฮอร์โมนเทสโทสเตอโรน

2.3.6 การแพร่กระจายของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนเมื่อเข้าสู่สิ่งแวดล้อม

17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนสามารถแพร่ออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติได้จากการตกค้างภายหลังจากการให้อาหารที่ผสมกับฮอร์โมนแก่ลูกปลา หรือจากการผสมลงในแหล่งน้ำโดยตรงเพื่อใช้ในการกระตุ้นปลาให้เป็นเพศผู้ล้วน โดยฮอร์โมนที่เหลือจากกิจกรรมการกระตุ้นปลาให้กลายเป็นเพศผู้ล้วนนั้นจะตกค้างอยู่ในบ่อเพาะเลี้ยง และเกิดการปนเปื้อนออกสู่สิ่งแวดล้อมเมื่อมีการปล่อยน้ำออกสู่แหล่งน้ำสาธารณะ การให้ปริมาณ MT แก่ปลาที่มากเกินไป จะทำให้มีปริมาณ MT ปนเปื้อนอยู่ในน้ำมากขึ้น (Fitzpatrick, 1999) ปัจจุบันมีการปรับปรุงวิธีการให้อาหารเพื่อลดปริมาณการเกิดของเสีย แต่อย่างไรก็ตามปริมาณที่ตกค้างอยู่ในบ่อเลี้ยงปลา ยังคงมีปริมาณที่ตกค้าง นอกจากนี้ MT สามารถถูกดูดซับได้ด้วยตะกอนดินหลังจากมีการปนเปื้อนในแหล่งน้ำในระยะเวลา 2 เดือน (ปวิตรว, 2551)

2.4 กระบวนการดูดซับ (adsorption process)

กระบวนการดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการเพิ่มขึ้นของการสะสมตัวของสารบนพื้นที่ผิวซึ่งเกิดขึ้นระหว่างวัฏภาค 2 ประเภท ในกรณีของการบำบัดน้ำเสียนั้นจะเกิดปรากฏการณ์บนวัฏภาคของแข็งและของเหลว ปรากฏการณ์ต่างๆ อาจเกิดจากการไม่สมดุลโดยแรงดึงดูดระหว่างมวลสารกับพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ

แรงดึงดูดระหว่างมวลสารกับพื้นที่ผิวแบ่งได้ออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ 1) แรงดึงดูดทางกายภาพ (Physical Adsorption) แรงดึงดูดประเภทนี้เป็นแรงค่อนข้างอ่อน เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของมวลสารและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ 2) แรงดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) แรงดึงดูดทางเคมีนั้นเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของมวลสารและพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ

ลักษณะการดูดซับทางกายภาพมีลักษณะเด่นที่แตกต่างจากการดูดซับทางเคมี ดังนี้

1) กระบวนการดูดซับทางกายภาพไม่เกี่ยวข้องกับการแบ่งปัน หรือถ่ายโอนอิเล็กตรอนซึ่งเป็นการสร้างและรักษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของมวลสารกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิว ปฏิสัมพันธ์ทางกายภาพนั้นสามารถย้อนกลับได้ และสามารถเกิดการคายซับภายในอุณหภูมิเดียวกัน ถึงแม้ว่าอัตราการดูดซับจะช้ากว่าเพราะเนื่องมาจากผลของการแพร่ ซึ่งการดูดซับทางเคมีนั้นไม่สามารถย้อนกลับได้

2) กระบวนการดูดซับทางกายภาพนั้นจะไม่ขึ้นกับบริเวณจำเพาะ (Site Specific) โมเลกุลของตัวกลางดูดซับสามารถปกคลุมพื้นที่ผิวได้ทั้งหมด ซึ่งแตกต่างจากการดูดซับทางเคมี ซึ่งจะขึ้นกับปริมาณของบริเวณจำเพาะ

3) ความร้อนในการดูดซับ (Heat of adsorption) การดูดซับทางกายภาพจะมีความร้อนในการดูดซับต่ำกว่าทางเคมี ค่าสูงสุดของความร้อนในการดูดซับทางกายภาพนั้นอาจมีค่าสูงกว่า 20 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งในทางเคมีอาจมีช่วงความร้อนที่สูงกว่า 100 กิโลแคลอรีต่อโมล และอาจต่ำกว่า 20 กิโลแคลอรีต่อโมล ดังนั้นค่าความร้อนการดูดซับที่มีค่าสูงมาก และต่ำมาก เท่านั้นที่จะใช้ระบุประเภทของการดูดซับ

การดูดซับทางเคมีนั้นมักเกิดจากศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาทางเชิงลึก พบว่าการดูดซับทางเคมีเกี่ยวกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน การสร้างพันธะทางเคมีระหว่างตัวกลางดูดซับ และพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ ดังนั้นการเกิดการดูดซับทางเคมีมักสามารถถูกกระตุ้นได้ในสภาวะอุณหภูมิสูง

2.4.1 แรงดูดซับ และกระบวนการดูดซับทางกายภาพ

2.4.1.1 แรงดูดซับทางกายภาพ

1) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces)

แรงแวนเดอร์วาลส์เกิดจากอะตอมที่อยู่อย่างอิสระหรือโมเลกุลที่ไม่มีสภาพขั้วที่สามารถเกิดแรงดึงดูดอ่อนๆ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอย่างไม่เป็นระเบียบในอะตอมหรือโมเลกุลนั้น ทำให้มีความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณที่อยู่ภายในอะตอมหรือโมเลกุลไม่เท่ากัน มีผลทำให้เกิดสภาพขั้วขึ้น และสามารถถูกดูดซับด้วยตัวดูดซับได้ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานในการดูดซับต่ำ จึงเป็นการเกาะจับกันด้วยแรงอ่อนๆ ดังนั้นการคายการดูดซับ (Desorption) จะเกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งเป็นข้อดีเพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่าย การดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์อาจแบ่งได้ ดังนี้

ก. แรงแม่กระจาย (Dispersion Force หรือ London dispersion force)

แรงแม่กระจายมักเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้วต่ำ และพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดไม่มีขั้ว (ความไม่ชอบน้ำสูง) แต่มีการเคลื่อนที่ของกลุ่มอิเล็กตรอนอย่างไม่ทิศทาง ทำให้เกิดสภาพขั้วชั่วคราว (Instantaneous dipole) ทำให้โมเลกุลข้างเคียงที่มีประจุตรงข้ามเกิดแรงดึงดูดระหว่างกัน ขนาดของแรงแม่กระจายขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการเสียสมดุลของกลุ่มอิเล็กตรอน โดยที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะมีแรงแม่กระจายที่สูงกว่าโมเลกุลขนาดเล็ก

ข. แรงแข้วคู่ - ขั้วคู่ (Dipole-dipole force)

แรงแข้วคู่ - ขั้วคู่เป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับชนิดไม่มีขั้ว (Polar molecule) กับพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดมีขั้ว ซึ่งเป็นแรงดึงดูดชนิดถาวร (Permanent dipole bond) และสามารถอธิบายได้ด้วยกฎของคูโลมบ์

ค. แรงแข้วคู่ - ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Dipole-induced dipole force)

แรงแข้วคู่ - ขั้วคู่เหนี่ยวนำเป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว และไม่มีขั้ว โดยโมเลกุลที่ไม่มีขั้วสามารถถูกเหนี่ยวนำให้มีสภาพขั้ว (Induced dipole) เมื่อโมเลกุลมีขั้ว หรือโมเลกุลที่มีไดโพลโมเมนต์เข้าไปใกล้ จึงเกิดการเบี่ยงเบนของกลุ่มอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกัน มักพบแรงประเภทนี้ในตัวกลางดูดซับที่ไม่มีขั้ว ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจรบกวนการดูดซับโดยโมเลกุลของน้ำซึ่งเหนี่ยวนำให้มีขั้วให้กับโมเลกุล

2.4.1.2 แรงไอออน - คู่ขั้ว (Ion-dipole force)

แรงไอออน - คู่ขั้วเป็นแรงไฟฟ้าสถิตชนิดหนึ่ง ซึ่งเป็นแรงดึงดูดระหว่างไอออนบวกหรือไอออนลบกับโมเลกุลที่มีขั้ว โดยขนาดของแรงยึดเหนี่ยวขึ้นอยู่กับค่าของโมเมนต์ขั้วคู่และขนาดของโมเลกุลด้วย โดยมากไอออนบวกจะมีขนาดเล็กกว่าไอออนลบ ความหนาแน่นของประจุสูงกว่า จึงดึงดูดกับขั้วคู่ได้แรงกว่าไอออนลบ มักพบแรงดึงดูดนี้ในกรณีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับที่สูญเสียหรือรับโปรตอน (Protonate หรือ Dissociate) โดยมักจะเปลี่ยนแปลงตามค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และอาจเกิดผสมผสานร่วมกับแรงอื่นๆ เช่น แรงพันธะไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแรงคู่ขั้ว - คู่ขั้วชนิดพิเศษ

2.4.1.3 แรงไอออน - คู่ขั้วเหนี่ยวนำ (Ion-induced dipole force)

แรงไอออน - คู่ขั้วเหนี่ยวนำเกิดระหว่างไอออนบวกหรือลบกับโมเลกุลชนิดไม่มีขั้ว ถูกแรงดึงดูดจากอิเล็กตรอนเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ไปข้างหน้า ทำให้เกิดสภาพคู่ขั้วเหนี่ยวนำได้ โดยความแรงของแรงดึงดูดขึ้นอยู่กับประจุของไอออน และสภาพการเกิดขั้ว (Polarizability) ของโมเลกุล แรงดังกล่าวเป็นแรงชั่วคราว เมื่อเปรียบเทียบกับแรงไอออน - คู่ขั้วแรงชนิดนี้มีความแรงต่ำกว่ามาก ซึ่งสามารถเปรียบเทียบได้จากความสัมพันธ์ระหว่างศักยภาพของแรงกับระยะห่างระหว่างโมเลกุล นอกจากนี้แรงประเภทนี้ยังสามารถเพิ่มความแข็งแรงของแรงไอออน - คู่ขั้วอีกด้วย

2.4.1.4 พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonding)

พันธะไฮโดรเจนเป็นพันธะชนิดคู่ขั้ว - คู่ขั้วชนิดพิเศษ (Dipole-dipole force) เกิดระหว่างอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกเหนี่ยวนำ ทำให้เกิดพันธะที่มีสภาพขั้วสูง อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (Electronegativity: EN) จะดึงอิเล็กตรอนเข้าใกล้ตัวเองมากขึ้น ทำให้ไฮโดรเจนมีความเป็นบวกมากขึ้น และสามารถดึงอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากอะตอมข้างเคียงได้

2.4.1.5 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นปรากฏการณ์ที่โครงสร้างหรือพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับมีความสามารถในการถือไอออนที่เป็นได้ทั้งบวกและลบ ซึ่งเมื่อนำมาเป็นตัวกลางดูดซับ

จะทำการแลกเปลี่ยนไอออนที่ติดอยู่กับไอออนชนิดเดียวกันที่มีขนาดหรือประจุสูงกว่าจากน้ำมาถือไว้แทนที่ มักพบได้มากในการกำจัดไอออนอนินทรีย์ในน้ำ กรณีของการผลิตน้ำประปาบริสุทธิ์หรือในบางกรณียังสามารถเกิดย้อนกลับได้โดยการเพิ่มแรงขับเคลื่อนของไอออนในวัฏภาคของเหลวคือ ความเข้มข้น ทำให้ไอออนที่มีขนาดประจุน้อยกว่าสามารถแทรกเข้าแทนที่ได้ ซึ่งมักพบปรากฏการณ์นี้ในกรณีการฟื้นฟูสภาพของตัวกลางดูดซับประเภทนี้

2.4.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมี เกิดขึ้นเมื่อตัวกลางดูดซับทำปฏิกิริยากับตัวถูกดูดซับ ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้นในตัวกลางดูดซับเดิม เกิดการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงตัวใหม่ไปเป็นสารประกอบใหม่ที่มีพันธะทางเคมีที่แข็งแรงมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ทำให้ความร้อนในการดูดซับมีค่าสูงขึ้น ซึ่งจะทำให้ยากต่อการกำจัดตัวถูกดูดซับ หรือเรียกว่าไม่สามารถผันกลับได้ (Irreversible) การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น ซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นมักมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน อาจมีความต้องการพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับแปรผันตรงกับอุณหภูมิ อัตราการดูดซับประเภทนี้มีค่าหลากหลายซึ่งขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาของการดูดซับ ในกรณีการดูดซับทางเคมีนั้นมักพบกระบวนการดูดซับน้ำเสียประเภทโลหะหนักและนำมาประยุกต์ใช้กับตัวกลางดูดซับที่มีหมู่โครงสร้างเฉพาะ เช่น หมู่เมอร์แคปโต เป็นต้น

2.4.3 ความตึงผิว (Surface Tension)

แรงตึงผิว เป็นแรงต่อความยาวของผิวสัมผัส เกิดจากความพยายามยึดติดของของเหลว แรงตึงผิวของของเหลว คือ แรงที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของของเหลวสัมผัสกับของเหลวอื่น หรือกับผิวของของแข็ง โดยมีพลังงานเพียงพอต่อการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ทำให้เกิดลักษณะคล้ายกับแผ่นบางๆ สามารถต้านแรงดึงได้เล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความตึงผิวของของเหลวจะมีค่าลดลง ของไหลมีคุณสมบัติของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล 2 ชนิด คือ

1) แรงยึดติด (Cohesive Force) คือ แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของเหลวชนิดเดียวกัน แรงประเภทนี้สามารถรับความเค้น (tensile stress) ได้เล็กน้อย

2) แรงเชื่อมแน่น (Adhesive force) คือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของเหลวกับสารชนิดอื่น เช่น น้ำกับแก้ว ปรอทกับแก้ว เป็นต้น

การละลายของมลสารในน้ำอาจส่งผลต่อความตึงผิวของวัฏจักรของของเหลว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มลสารเหล่านั้นประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic Part) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic Part) โดยส่วนที่มีความชอบน้ำจะทำให้มลสารสามารถละลายน้ำ ในขณะที่ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะทำหน้าที่ในการยึดติดกับพื้นผิวอื่น ๆ ซึ่งสารละลายที่มีค่าความตึงผิวต่ำมักมีศักยภาพในการรวมตัวของมลสารบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับได้ง่ายกว่า

2.4.4 ความพรุน (Porosity)

ความพรุนเกี่ยวข้องโดยตรงกับพื้นที่ผิวที่ทำหน้าที่ดูดซับมลสาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งพื้นที่ผิวภายในรูพรุน ปฏิกิริยาการดูดซับทั่วไปนั้นมักเกิดขึ้นภายในรูพรุน ดังนั้นรูพรุนที่เหมาะสมกับมลสารแต่ละชนิดจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ

ความพรุนของตัวกลางดูดซับส่งผลต่อการเข้าถึงของพื้นที่ผิว ซึ่งทำหน้าที่หลักในการดูดซับ (Active site) โดยมลสารที่มีขนาดใหญ่กว่าตัวกลางดูดซับย่อมไม่สามารถเข้าถึงผิวของรูพรุนของตัวกลางดูดซับได้ แต่โครงสร้างภายในรูพรุนที่ซับซ้อนมีการเชื่อมต่อของรูพรุนขนาดต่างๆ จะส่งผลกระทบต่อแพร่กระจายของมลสารเข้าสู่พื้นที่ผิวทั้งหมดทำให้ประสิทธิภาพของการดูดซับลดลง

2.4.5 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ (Surface Functional groups)

หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ เกิดจากชนิดและคุณสมบัติของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับนั้น เช่น คุณสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ ลักษณะทางประจุไฟฟ้าซึ่งส่งผลกระทบต่อแรงดึงดูดทางกายภาพ และเคมีเป็นต้น ตัวกลางดูดซับบางชนิดมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวหลายชนิด หรือตัวกลางดูดซับบางประเภทมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเพียงชนิดเดียวหรือสองชนิด ซึ่งส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติการคัดเลือกมลสาร และอัตราการดูดซับที่แตกต่างกัน

2.5 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecule Transfer)

กลไกการดูดซับ แบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้ (มันลิน ตันทุลเวศม์, 2542)

1. การแพร่ภายนอก (External diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายแพร่เข้าถึงผิวหน้าของสารดูดซับ ซึ่งพื้นผิวของสารดูดซับมีช่องหรือหลุม โมเลกุลของตัวถูกละลายจะแทรกตัวผ่านชั้นฟิล์มของของเหลวก่อนเข้าถึงผิวหน้าสารดูดซับ

2. การแพร่ภายใน (Internal diffusion) เป็นกลไกที่โมเลกุลของตัวถูกละลายแทรกตัวเข้าถึงช่องว่างภายในของสารดูดซับเพื่อก่อให้เกิดการดูดซับ

3. ปฏิกิริยาพื้นผิว (Surface reaction) เป็นกลไกซึ่งโมเลกุลของตัวถูกละลายดูดที่ผิวของสารดูดซับ ซึ่งเป็นกระบวนการที่รวดเร็วมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแพร่ภายนอก แรงต้านจากกระบวนการนี้จึงสามารถละเลยได้

อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of molecule transfer) อัตราการดูดซับมีความสำคัญอย่างมาก ถ้าอัตราการดูดซับรวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็ว อัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีความต้านทานมากที่สุดในการเคลื่อนย้ายโมเลกุล ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุด จะเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ

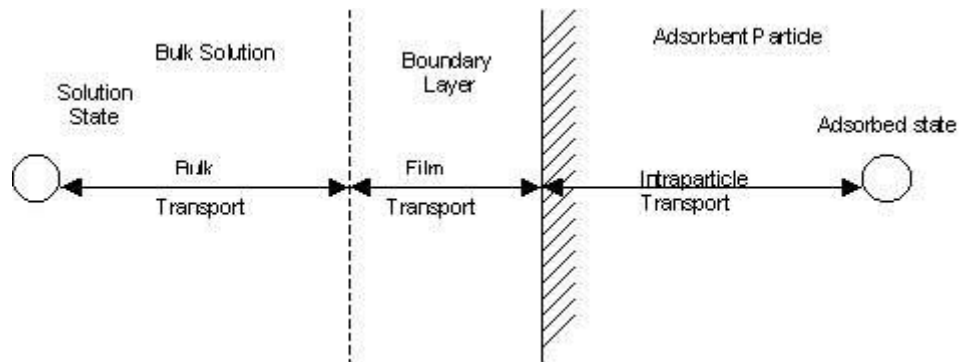
ขั้นตอนในการดูดซับหรือการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลาย (adsorbate) ไปยังตัวดูดซับ (adsorbent) นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

1. การขนส่งทั้งก้อน (Bulk transfer) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกละลาย จะเคลื่อนที่จาก bulk solution ไปยังผิวหน้าของฟิล์มน้ำหรือโมเลกุลที่ล้อมรอบตัวดูดซับ

2. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) ขั้นตอนนี้ถือเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับขั้นตอนหนึ่ง ซึ่งเป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบางๆ แทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของสารดูดซับ การขนส่งฟิล์มเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแพร่ผ่านฟิล์ม (Film diffusion)

3. การขนส่งภายในอนุภาค (Intraparticle transport) ขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ซึ่งเป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกละลายเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของสารดูดซับ (Pore diffusion) และทำให้การดูดซับเกิดขึ้นภายใน

4. การดูดซับ (Adsorption) เป็นขั้นตอนสุดท้ายที่โมเลกุลของสารจะถูกดูดซับบนตัวดูดซับ



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ (มันสิน ตันกุลเวศม์, 2542)

ดังนั้นภายใต้สภาวะของการดูดซับ การขนส่งผ่านชั้นฟิล์มจัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ แต่ถ้าหากระบบมีสภาพความปั่นป่วนเพียงพอ ขั้นตอนการขนส่งภายในอนุภาคจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับแทน

2.6 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

จลนพลศาสตร์การดูดซับแสดงถึงความสัมพันธ์ของอัตราการดูดซับกับเวลา โดยปกติแล้ว อัตราเร็วของการดูดซับจะมีค่ามากในช่วงระยะเริ่มต้นของการดูดซับ และอัตราเร็วจะลดลงอย่างช้าๆ จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ ซึ่งสมการที่นิยมใช้อธิบายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ ได้แก่ จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 (First order kinetic) จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic) และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic)

จลนพลศาสตร์อันดับ 1 มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2.1 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $1/q_t$ และ $1/t$ ได้ตามสมการที่ 2.2

$$q_t = \frac{q_e k_1 t}{1 + k_1 t} \quad 2.1$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad 2.2$$

เมื่อ q_t และ q_e คือ ปริมาณดูดซับจำเพาะที่เวลาใด ๆ ($\mu\text{g/g}$) และปริมาณดูดซับจำเพาะที่สมดุล ตามลำดับ

k_1 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ (h^{-1}) และ t คือระยะเวลาของการดูดซับ

จลนพลศาสตร์อันดับ 1 เสมือน มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2.3 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ และ $\ln(q_e)$ ได้ตามสมการที่ 2.4

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2.3$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 2.4$$

จลนพลศาสตร์อันดับ 2 เสมือน มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2.5 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ และ t ได้ตามสมการที่ 2.6

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad 2.5$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 2.6$$

เมื่อ k_2 คือ ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ ($\text{g}/\mu\text{gh}$)

2.7 ความสามารถในการดูดซับ

ความสามารถในการดูดซับ เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับ ต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ไปกับความเข้มข้นของสารที่เหลืออยู่ ณ จุดสมดุล เพื่อใช้ระบุตัวกลางดูดซับที่เหมาะสมที่สุด โดยอาศัยแบบจำลองการดูดซับทางคณิตศาสตร์ ที่นิยมใช้ 3 แบบได้แก่

1. Linear Isotherm การดูดซับแบบเส้นตรง เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับและปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรงนี้สามารถใช้อธิบายถึงการดูดซับในระบบที่มีความเข้มข้นต่ำได้

$$q_e = K_p C_e$$

เมื่อ	K_p	=	ค่าคงที่สมดุลแบบเส้นตรง หาได้จากค่าความชันเมื่อเขียนกราฟระหว่าง q_e และ C_e
	C_e	=	ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g/l}$)
	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g/g}$)

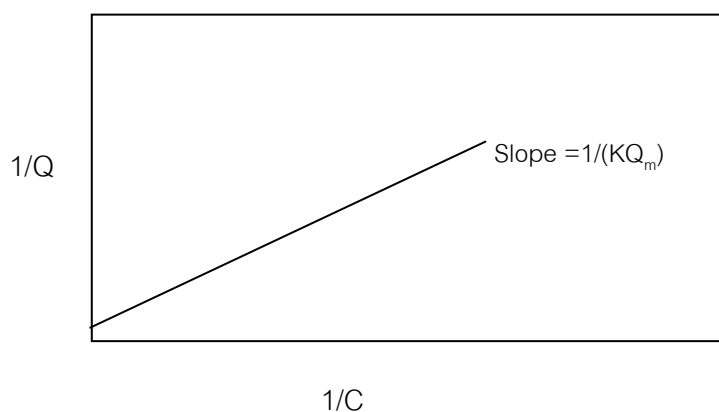
2. Langmuir Isotherm การดูดซับแบบแลงเมียร์เป็นพื้นฐานของการดูดซับแบบอื่นๆ มีสมมติฐานว่าการดูดซับสูงสุดสัมพันธ์กับโมเลกุลตัวถูกละลายที่จัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียวบนพื้นผิวตัวดูดซับ มีพลังงานของการดูดซับคงที่ ไม่มีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับในแนวระนาบพื้นผิวตัวดูดซับ

$$Q = \frac{Q_m KC}{1 + KC} \quad 2.7$$

เมื่อ	Q	=	จำนวนโมเลกุลตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักที่ความเข้มข้น C
	Q_m	=	จำนวนโมเลกุลของตัวถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักตัวดูดซับที่จัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียว (monolayer) บนพื้นผิวตัวดูดซับ ($\mu\text{g/g}$)
	C	=	ความเข้มข้นที่จุดสมดุล (มก./ล.)
	K	=	ค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงาน

จัดเป็นสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \frac{1}{C} \quad 2.8$$



รูปที่ 2.4 ไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ (ชุตินา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

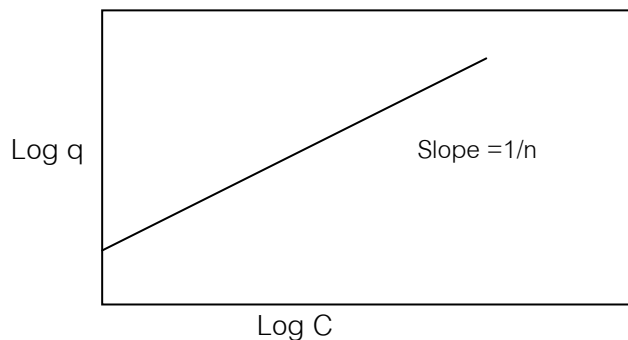
3. Freundlich Isotherm การดูดซับแบบฟรุนด์ลิชนี้ เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับเรียงซ้อนกันหลายชั้นด้วยพันธะอ่อนๆ

$$q_c = \frac{X}{M} = KC^{1/n} \quad 2.9$$

เมื่อ	q_c	=	ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับต่อปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ ($\mu\text{g/g}$)
	X	=	ปริมาณของสารที่ดูดซับ (μg)
	M	=	ปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ (g)
	C	=	ความเข้มข้นสมดุลของตัวถูกดูดซับ ($\mu\text{g/l}$)
	K	=	ค่าคงที่แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ
	$1/n$	=	ค่าคงที่แสดงถึงการขึ้นตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย (concentration dependence)

สมการฟรุนด์ลิช เมื่อเขียนกราฟค่า X/M และ C จากการทดลองลงบนกราฟ Log-Log จะได้ดังสมการ

$$\log\left(\frac{X}{M}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad 2.10$$



รูปที่ 2.5 ไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช (ชุตินา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

สามารถหาค่า K และ $1/n$ ได้โดยที่

$$\begin{aligned} 1/n &= \text{ความชันของกราฟ} \\ K &= \text{ค่า } X/M \text{ ที่ค่า } C = 1 \end{aligned}$$

จากสมการไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช จะแสดงถึงความสามารถในการดูดซับโดย ถ้าค่า $1/n$ น้อยกว่า 1 แสดงว่าการดูดซับไม่ดี แต่หาก $1/n$ มีค่ามากกว่า 1 จะแสดงว่าการดูดซับที่ดี และหากกราฟมีความชันมากขึ้น แสดงว่าสารดูดซับนั้นสามารถเกิดการดูดซับได้ดี ที่ความเข้มข้นสูงๆ

2.8 กลไกการแพร่ภายในอนุภาค (Intraparticle diffusion mechanism)

ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลสำหรับกระบวนการดูดซับระหว่างของแข็ง - ของเหลว 3 ขั้นตอน คือ 1) การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มหรือการแพร่ภายนอก (film or external diffusion) 2) การแพร่เข้าไปในรูพรุน (Pore diffusion) และ 3) การดูดติดผิวของมลสารบนตัวกลางดูดซับ (Attachment)

แบบจำลองกลไกการแพร่ภายในอนุภาคถูกพัฒนาโดย Weber และ Morris (Weber และ Morris., 1963 อ้างถึงใน Panida และคณะ., 2011) ใช้ตรวจสอบกระบวนการดูดซับ

ว่าถูกจำกัดด้วยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม หรือด้วยการแพร่เข้าไปภายในรูพรุนของอนุภาคตัวกลางดูดซับ อธิบายได้ด้วยสมการ 2.17

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad 2.17$$

เมื่อ	k_p	=	ค่าคงที่อัตราการแพร่ภายในอนุภาค ($\mu\text{g/g}\cdot\text{hr}^{0.5}$)
	C	=	ค่าคงที่ที่เกี่ยวกับความหนาของชั้นฟิล์ม (boundary layer, $\mu\text{g/g}$)

2.9 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

1) ขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ

อัตราการดูดซับนั้นจะเป็นอัตราส่วนผกผันกับเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวกลางดูดซับ โดยตัวกลางดูดซับที่ไม่มีรูพรุนนั้นจะเกิดการดูดซับด้วยกลไกการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม แต่ถ้การเคลื่อนที่ภายในอนุภาคเป็นตัวควบคุมอัตราการดูดซับ

2) ลักษณะของตัวถูกดูดซับ

ความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกดูดซับนั้นจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ หากตัวถูกดูดซับมีความสามารถในการละลายน้ำ การดูดซับจะน้อยลงเนื่องจากการดูดซับตัวถูกดูดซับจะต้องถูกแยกออกจากตัวทำละลาย นอกจากนี้ขนาดของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับยังส่งผลต่อการดูดซับในแง่การเคลื่อนที่ภายในรูพรุน ซึ่งขนาดของโมเลกุลของตัวกลางดูดซับจะแปรผกผันกับอัตราการดูดซับ

3) ความปั่นป่วน (Mixing Speed)

ความปั่นป่วนมีผลต่อการลดขนาดของชั้นฟิล์มน้ำที่เคลือบอยู่บนตัวกลางดูดซับ ซึ่งชั้นฟิล์มที่หนาจะเป็นอุปสรรคต่อการที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะเคลื่อนที่เข้าไปหาตัวกลางดูดซับ ทำให้การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ แต่ความปั่นป่วนสามารถลดความหนาของชั้นฟิล์มได้ โมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะสามารถเข้าหาตัวกลางดูดซับได้ไวขึ้น ดังนั้นการแพร่เข้าสู่รูพรุนจะเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ

4) เวลาสัมผัส (Contact Time)

กระบวนการดูดซับจะต้องมีระยะเวลาในการสัมผัสกันของตัวถูกดูดซับกับตัวกลางดูดซับที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของการกำจัดที่ดีที่สุด

5) ค่าพีเอช (pH)

ค่าพีเอชเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการแตกตัวเป็นอิออน เนื่องจากไฮโดรเจนอิออนและไฮดรอกซิลอิออนสามารถดูดติดผิวได้อย่างแข็งแรง นอกจากนี้ค่าพีเอชยังส่งผลต่อการละลายของสารต่างๆ ในน้ำ จึงส่งผลกระทบต่อกระบวนการดูดซับ

2.10 มีโซพอร์สซิลิเกต

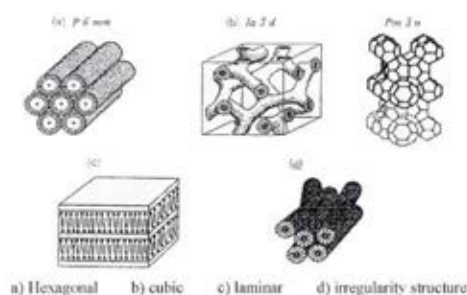
วัสดุอนินทรีย์ดูดซับสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ 1) วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (<2 นาโนเมตร) 2) วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (2-50 นาโนเมตร) และ 3) วัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (>50 นาโนเมตร) วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง เช่น MCM-41 และ HMS มักถูกใช้อย่างแพร่หลายในงานดูดซับ ข้อดีของวัสดุดูดซับประเภทมีโซพอร์สซิลิเกต คือ โครงสร้างที่มีขนาดเล็ก โมเลกุลของมลสารสามารถที่จะแพร่เข้าสู่พื้นที่ผิวภายในและช่องว่างระหว่างวัสดุดูดซับ และยังมีความสามารถในการดูดซับสูง

ในปี 1990 วัสดุซิลิเกตและอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดกลางเริ่มได้รับความสนใจและมีการนำมาเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ ซึ่งผลพบว่าการแพร่ของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางนั้นมีการแพร่ที่รวดเร็วกว่าวัสดุที่มีขนาดเล็ก ซึ่งมีข้อได้เปรียบจากการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่า ปริมาตรของรูพรุนที่มากกว่า จึงทำให้มีการนำวัสดุดูดซับขนาดกลางมาประยุกต์ใช้มากขึ้น วัสดุขนาดกลางนั้นสามารถสังเคราะห์ได้โดยอาศัยการรวมตัวกันของสารลดแรงตึงผิวที่เรียงตัวกันเป็น template โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนสามารถเปลี่ยนแปลงได้จากลดปริมาณของสารลดแรงตึงผิว และสามารถเปลี่ยนความยาวของโซ่กิ่งได้ โดยทำการเติมสารประกอบอินทรีย์

2.10.1 ประเภทและโครงสร้างของ มีโซพอร์สซิลิเกต

โครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิเกตสามารถแยกประเภทได้ด้วยโครงสร้างผลึก รูปร่างและขนาดของรูพรุน องค์ประกอบของโครงสร้างและการก่อตัว รูปที่ 2.6 แสดงประเภทและลักษณะของ มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ โครงสร้างผลึกแบ่งได้เป็นทรง 6 เหลี่ยม ทรงลูกบาศก์ เป็นแผ่นและอื่นๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคมีและสภาวะในการสังเคราะห์

Crystalline Structures	Hexagonal Cubic Laminar Irregularity Structure
Pore size	1.5–10 nm, 3–7 nm, 5–30 nm 0.4–1.5 nm
Composition of structures	SiO ₂ , SiO ₂ -MO _x (M = Al, Ti, V, B, Mn, Fe, Ga, Zr) Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , SnO ₂ , HfO ₂ , AlPO ₄
Formation	Powder, Partical, sphere, etc.



รูปที่ 2.6 ประเภทและลักษณะของมีโซพอร์ชนิดต่างๆ

(Takeuchi, 1999 อ้างถึงใน Punyapalukul และ Takizawa, 2004)

2.10.2 การสังเคราะห์วัสดุซิลิเกตที่มีรูพรุน

การสังเคราะห์วัสดุคอลลอยด์ที่มีรูพรุน ใช้สารลดแรงตึงผิวอินทรีย์เป็นของเหลวเป็นโครงสร้างผลึกที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา (liquid crystal templating mechanism, LCT) และซิลิเกตในเฟสสารละลาย (สารประกอบเชิงซ้อนซิลิเกตอินทรีย์) แอลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียม ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เป็นโครงสร้าง ในการก่อตัวของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง และไซเดียมซิลิเกตเป็นแหล่งซิลิเกตที่มีการใช้กันเป็นอย่างมาก สำหรับวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กไซอัลคิลของสารลดแรงตึงผิวที่มีความยาวสั้น ($n=6$) (เช่น เตตระเมทิลแอมโมเนียม, เตตระเอทิลแอมโมเนียม เป็นต้น) ถูกใช้ใน LCT จากโมเลกุลของสารอินทรีย์ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง ความสามารถในการละลายของไซอัลคิลที่สั้นเหล่านี้มีค่อนข้างสูง (มากกว่า 50% ในน้ำ สามารถละลายได้ง่าย) ในทางตรงกันข้าม สำหรับการผลิตตัวเร่งที่มีรูพรุนขนาดกลาง สารลดแรงตึงผิวที่มีไซอัลคิลใหญ่กว่าได้ถูกใช้ใน LCT สำหรับ supramolecular templating ในสภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำ

ปัจจุบันเริ่มมีการสังเคราะห์ และศึกษาคุณลักษณะของ มีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ เพิ่มขึ้นอีก เช่น MCM-41, HMS และ FSM-16 การสังเคราะห์ที่มีความก้าวหน้าขึ้นโดยสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ในหลายงานวิจัยมีการปรับปรุงมีโซพอร์สอย่างง่าย ๆ โดยการใช้โลหะ เช่น อะลูมิเนียม, โบรอน, ไททาเนียม, วานาเดียม และ แกลเลียม ซึ่งมีสมบัติในการเป็นคะตะลิสต์ (Yue และคณะ, 1998; Anh และคณะ, 1999; Tuel,

1999) ที่ความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (Critical micelle concentration, cmc) การรวมกันของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดขึ้น รูปร่างเมื่อมีการรวมตัวกันจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ที่ cmc รูปร่างจะเป็นแบบทรงกระบอกและทรงกลม แต่ที่ความเข้มข้นที่สูงกว่านี้ การรวมตัวกันจะเกิดขึ้นชั้นกลายเป็นทรงหกเหลี่ยม แผ่น หรือเป็นทรงลูกบาศก์ ปฏิกิริยาการนี้ทำให้เกิดลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรูพรุน วัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กจะถูกสังเคราะห์ขึ้นที่ความเข้มข้นต่ำกว่าสารเคมีที่ใช้เป็นโครงสร้างซิลิเกต คุณสมบัติของ มีโซพอร์สซิลิเกตนั้น ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างผลึก จะเป็นไปตามอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต ซึ่งอัตราส่วนเป็นดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.4 อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต (Tanev และ Pinnavaia, 1995)

ลักษณะโครงสร้างผลึก	อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อซิลิเกต
หกเหลี่ยม	น้อยกว่า 1
แผ่น	1.2 ถึง 2
ลูกบาศก์	1 ถึง 1.5

นอกจากนี้ การควบคุมขนาดของรูพรุน ความยาวของหมู่แอลคิลของสารลดแรงตึงผิว จะส่งผลต่อขนาดของรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ในทางตรงกันข้าม ความหนาของผนังของวัสดุที่สังเคราะห์ได้จะคงที่หากมีการแปลงค่าความยาวของหมู่แอลคิลของสารลดแรงตึงผิว

2.10.3 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอล มีโซพอร์สซิลิเกต (HMS)

Tanev และ Pinnavaia (1995) เป็นผู้คิดค้นวิธีการสังเคราะห์เฮกซะกอนอล มีโซพอร์สซิลิเกต เป็นคนแรก โดย neutral synthesis pathway (S^0I^0) ใช้สารอนินทรีย์ที่เป็นกลาง และสารลดแรงตึงผิว ประเภทที่ไม่มีประจุ เช่น เอมีนปฐมภูมิ เป็นสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในกรณีนี้พันธะไฮโดรเจนค่อนข้างจะมีผลในการสร้างมีโซเฟสแก่สารอินทรีย์และอนินทรีย์มากกว่าอันตรกิริยาจากไฟฟ้าสถิต ในภาวะ S^0I^0 นี้ จะสร้างโครงสร้างรูพรุนขนาดกลางที่มีความหนาของผนังมาก และมีการกระจายของขนาดน้อย และองค์ประกอบภายนอกบริเวณของรูพรุนขนาดกลางนี้จะสัมพันธ์กับวัสดุที่ถูกสังเคราะห์ใน pathway อื่น เฮกซะกอนอล มีโซพอร์สซิลิเกตถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ S^0I^0 pathway

ในน้ำต่อส่วนผสมของตัวทำละลายเอทานอลในตัวกลางปฏิกิริยา ซึ่งเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เป็นสารเคมีที่ใช้เป็นแหล่งของซิลิกา และสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุจะใช้โดเดซิลลามีน (DDA) มีสารเอมีนปฐมภูมิหลายชนิดที่มีการนำมาศึกษาเพื่อสังเคราะห์เฮกซะกอนอล มีไซพอร์ซิลิเกต แต่โดเดซิลลามีนเป็นสารที่มีการแนะนำมากที่สุด (Tanev และ Pinnavaia, 1995) เฮกซะกอนอล มีไซพอร์ซิลิเกตนั้นมีวิธีการสังเคราะห์หลายวิธี แต่อย่างไรก็ตามหลังจากที่มีการเปรียบเทียบวัสดุที่ใช้สังเคราะห์โดยการศึกษาคูณลักษณะพื้นฐานแล้ว พบว่ากระบวนการสังเคราะห์ของ Tanev และคณะ (1994) จะเป็นวิธีที่นำมาใช้ เนื่องจากสามารถทำได้ง่ายและมีเสถียรภาพสูง นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง โดยมีอัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์เฮกซะกอนอล มีไซพอร์ซิลิเกตดังนี้ เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 1 โมล: โดเดซิลลามีน (DDA) 0.27 โมล: เอทานอล 9.09 โมล: น้ำ 29.6 โมล ขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวของเฮกซะกอนอล มีไซพอร์ซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้ พบว่าอยู่ในช่วง 2.4 – 4.2 นาโนเมตร และ 750 – 1,120 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (Tanev และคณะ, 1994; Mercier และ Pinnavaia, 1997; Gontier และ Tuel, 1995)

2.11 ซีโอไลต์ (Zeolite)

เมื่อ 250 ปีที่ผ่านมา มีการค้นพบ ซีโอไลต์ (zeolite) ในรูปแร่ธรรมชาติ โดยผู้เชี่ยวชาญด้านแร่ชาวสวีเดน ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่า ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (hydrated aluminosilicates) คำว่า ซีโอไลต์ มาจากภาษากรีก “ซีโอ (zeo)” แปลว่า “เดือด” และ “ลิธอส (lithos)” แปลว่า “หิน” เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือ เป็นกระบวนการผันกลับได้ ซีโอไลต์พบได้ทั้งในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ (ศิรินุช ลอยหา, 2556)

ซีโอไลต์ (Zeolite) คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Crystalline aluminosilicates) ซึ่งหน่วยย่อยของซีโอไลต์นั้นจะประกอบไปด้วยอะตอมของซิลิกาหรืออะลูมินาและออกซิเจน (SiO_4 หรือ AlO_4) อะตอมทั้ง 2 ชนิดจะทำการสร้างพันธะกันเป็นรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยซิลิกาหรืออะลูมินาจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนทั้ง 4 มุม ซึ่งโครงสร้างนี้จะถูกเชื่อมกันด้วยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดโครงสร้างขนาดใหญ่ และมีช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์มีลักษณะเป็นผลึกแข็ง และมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุน ช่องว่างของซีโอไลต์หรือโพรงนั้นจะเชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบในรูปแบบมิติ ซีโอไลต์มีขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม

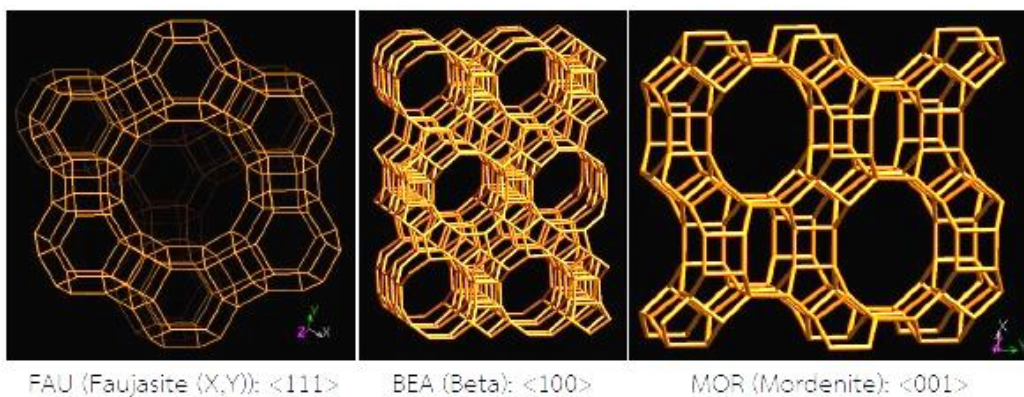
นอกจากซิลิกาหรืออะลูมินาและออกซิเจนแล้ว โครงสร้างของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะประกอบด้วย เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม ซึ่งจะเกาะอยู่อย่างหลวมๆ และมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างผลึก ซึ่งสามารถต้มให้เดือดและระเหยออกไปได้

2.11.1 โครงสร้างรูพรุนของซีโอไลต์ (pore structure)

ปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในกระบวนการดูดซับ โดยอาศัยกลไกการแพร่ผ่านโมเลกุลของสารผ่านรูพรุน ขนาดรูพรุนของซีโอไลต์อยู่ที่ประมาณ 1.27 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าซีโอไลต์บางประเภทมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่พิเศษ (ultralarge pore zeolites) ตัวอย่างเช่น Cloverite VPI-5 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ เป็นต้น

การระบุโครงสร้างของซีโอไลต์นั้นจะกำหนดโดย International Zeolite Association (IZA) โดยเขียนแทนด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษ 3 ตัว ได้แก่

1. โครงสร้าง Faujasite เขียนแทนด้วย FAU ได้แก่ ซีโอไลต์ X และ Y
2. โครงสร้าง Beta เขียนแทนด้วย BEA
3. โครงสร้าง Mordenite เขียนแทนด้วย MOR เป็นต้น



รูปที่ 2.7 โครงข่ายรูพรุน (porous network) ของซีโอไลต์ FAU BEA และ MOR

ที่มา: <http://www.iza-online.org/>

2.12 อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (พิชมณชู้ พัฒนชนม์, 2551)

2.12.1 อนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก

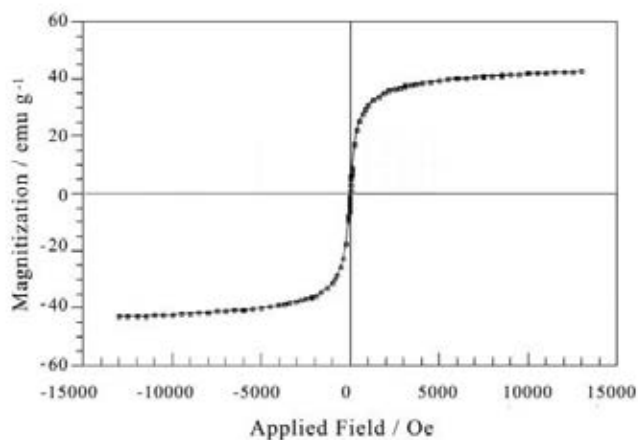
สมบัติทางแม่เหล็กของตัวกลางดูดซับชนิดนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างอะตอม และการจัดเรียงตัวของอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวกลางดูดซับ สามารถแยกกลุ่มของวัสดุที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กได้ 3 กลุ่ม ดังนี้

1. กลุ่มไดอะแมกเนติก (Diamagnetic) เป็นวัสดุที่สามารถแสดงค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility) ในเชิงลบเล็กน้อยเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

2. กลุ่มพาราแมกเนติก (Paramagnetic) วัสดุที่สามารถแสดงค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กในเชิงบวกเล็กน้อย เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

3. กลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) วัสดุที่สามารถรักษาสภาพแม่เหล็กให้คงอยู่ได้แม้ไม่ได้อยู่ในสนามแม่เหล็ก หรืออาจทำให้หมดสภาพแม่เหล็กได้ ทำให้วัสดุประเภทนี้มีความสำคัญทางวิศวกรรม

วัสดุกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติกนั้นเมื่อมีขนาดเล็กจนถึงค่าวิกฤติจะทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic)” โดยอนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic Particles) นั้นจะมีคุณสมบัติแม่เหล็กที่ไม่มั่นคงเนื่องมาจากอุณหภูมิต่ำ ซึ่งอนุภาคเหล่านี้ไม่แสดงความเป็นแม่เหล็กเมื่อไม่ได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก และจะแสดงความเป็นแม่เหล็กเมื่อได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Magnetization (M) กับค่าความเข้มข้นของสนามแม่เหล็ก (H) ได้ดังนี้



รูปที่ 2.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Magnetization (M) กับค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก (H) ของอนุภาคพาราแมกเนติก
ที่มา: Yu-Hong et al, 2011

2.12.2 การสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก

วิธีการเตรียมหรือสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติทางแม่เหล็กมีหลายวิธี ดังนี้ (Bruce et al, 2004)

1. การออกซิไดซ์ของเฟอร์ริสซัลเฟตในสารละลายที่เป็นต่าง
2. การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสารละลายต่างของเฟอร์ริสและเฟอร์ริกคลอไรด์
3. การตกตะกอนร่วมของสารละลายเฟอร์ริสและเฟอร์ริกคลอไรด์ด้วยสมการไฮโดรไลซิสของยูเวีย

2.12.3 การประยุกต์ใช้อนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กในด้านต่าง ๆ

ช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการนำมาประยุกต์ใช้ในทาง Biomedical และการวินิจฉัยโรคมมากขึ้น จึงมีการปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพื้นที่ผิว โดยการสร้างชั้นอะตอมพวกออกไซด์ (เช่น ซิลิกา หรืออลูมินา) ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการติดติดผิวกับโมเลกุลต่างๆ (Berry และ Curtis, 2003)

อนุภาคที่มีแม่เหล็กนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ได้หลากหลาย เช่น การนำส่งยาหรือสารออกฤทธิ์ไปยังเป้าหมายโดยควบคุมสนามแม่เหล็กภายนอกร่างกาย เช่น

1. การบำบัดเกี่ยวกับเซลล์ และเป็นเครื่องมือในการวินิจฉัยโรคทางชีววิทยาของเซลล์เพื่อจำแนกและทำให้เซลล์บริสุทธิ์

2. การซ่อมแซมเนื้อเยื่อ
3. การส่งถ่ายยา
4. Magnetic Resonance Imaging (MRI)
5. Hyperthermia
6. Magnetofection

ปัจจุบันมีการนำอนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กมาประยุกต์ใช้ในการกำจัดมลสารในน้ำเสีย ด้วยกระบวนการดูดติดผิว ด้วยการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยซิลิกา และต่อติดหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่อะมิโน หมู่เมอร์แคปโต ซึ่งหมู่ฟังก์ชันแต่ละประเภทมีความเหมาะสมต่อการดูดซับมลสารในน้ำเสียที่ต้องการที่แตกต่างกัน ข้อดีของอนุภาคที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กคือสามารถเพิ่มคุณสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากน้ำได้ง่ายด้วยการใช้แรงจากแม่เหล็ก ซึ่งมีประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับการบำบัดน้ำเสีย

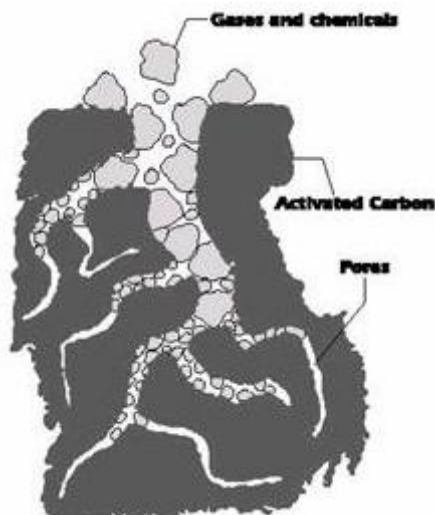
2.13 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) (สุจนีย์ คุษเสงี่ยม, 2545)

ถ่านกัมมันต์เป็นถ่านที่อยู่ในรูปแบบของคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) ชนิดหนึ่ง ถูกนำมาผลิตขึ้นด้วยกระบวนการกระตุ้น (Activation) ซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวภายใน (Internal Surface Area) เพิ่มขึ้นจากการมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนจำนวนมาก ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับสูง มีความจุในการดูดซับสูง และมีความว่องไวในการดูดซับสูง เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวที่มาก โดยส่วนมากถ่านกัมมันต์จะมีพื้นที่ผิวประมาณ 500 – 1400 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้พื้นที่ผิวของโครงสร้างถ่านกัมมันต์ยังมีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก (Microporous structure)

ถ่านกัมมันต์ผลิตจากวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งวัสดุที่นำมาใช้ผลิตต่างกัน จะได้คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่แตกต่างกัน วัสดุที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ ได้แก่ ไม้ชนิดต่างๆ ยางพารา กากอ้อย ชีลื้อย กระดุกสัตว์ เป็นต้น โดยจะนำวัสดุที่ใช้ในการผลิตมาผ่านกระบวนการให้ความร้อนเพื่อไล่สารอินทรีย์ที่ไม่ต้องการออกไปจึงก่อให้เกิดวัสดุดูดซับที่มีรูพรุนจำนวนมาก จำนวนของรูพรุนมากขึ้นขึ้นอยู่กับปริมาณคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นวัสดุ ซึ่งขนาดรูพรุนโดยทั่วไปมักมีค่าเท่ากับ 20 – 20000 อังสตรอม หลังจากผ่านกระบวนการเผาแล้วจึงนำมากัมมันต์ (Activate) ซึ่งสามารถทำได้ 2 วิธี คือ 1) การใช้สารเคมี 2) การออกซิไดส์โดยน้ำ หรือคาร์บอนไดออกไซด์

ถ่านกัมมันต์สามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภทใหญ่ๆ โดยแบ่งตามรูปร่าง คือ

1. ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (Powdered Activated Carbon; PAC) หมายถึง ปริมาณถ่านที่สามารถร่อนผ่านตะแกรงขนาด 150 ไมโครเมตรต้องไม่น้อยกว่าร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก
2. ถ่านกัมมันต์ชนิดเม็ด (Granular Activated Carbon) หมายถึงปริมาณถ่านที่สามารถร่อนผ่านตะแกรงขนาด 150 ไมโครเมตรต้องไม่เกินร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.9 ลักษณะรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ที่มา: มั่นสิน ตัณฑุลเวศน์, 2542

ถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปมักมีขนาดรูพรุนประมาณ 200-300 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับรูพรุนขนาดเล็กมีผลต่อความจุในการดูดซับ โดยส่วนมากมักมีประมาณ 90-95 ของพื้นที่ผิวทั้งหมด ความจุในการดูดซับยังขึ้นอยู่กับลักษณะธรรมชาติของผิวด้วย ถ่านกัมมันต์นั้นมีหลากหลายหมู่ฟังก์ชัน หมู่ฟังก์ชันที่มักพบบนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ เช่น หมู่คาร์บอกซิล และหมู่ฟีนอล

2.14 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ (Punyapalukul และ Takizawa, 2004)

2.14.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้ X-Ray Powder Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิวัฒนาการองค์ประกอบของสารตัวอย่าง สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสาร (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

วิธี X-ray diffraction เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับทดสอบวัตถุที่เป็นผลึกหรือเป็นส่วนของการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับการกระเจิงของโครงร่างผลึก การกระเจิงของรังสีจะสามารถสังเกตได้โดยตรงโดยลำแสงที่สะท้อนจากผลึกในแนวราบ

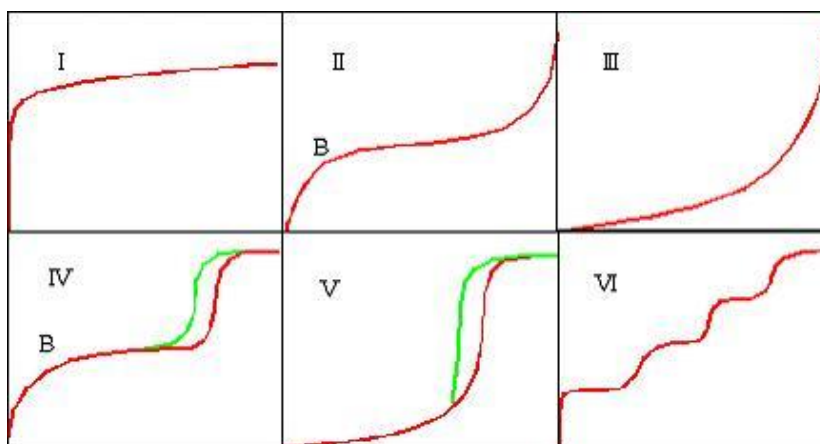
2.14.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว

การวัดพื้นที่ผิวจะใช้หลักการของการดูดซับก๊าซบนผิวของแข็ง ซึ่งปกติจะใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับที่จุดสมดุลงณ สภาวะมาตรฐาน (จุดเดือด -195.8 องศาเซลเซียส) ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน ซึ่งสามารถวัดและคำนวณหาพื้นที่ผิวได้โดยใช้โมโนแกรม วิธีการคือ ใช้ Adsorption vessel 2 ใบ ที่มีปริมาตรเท่ากัน โดยใบหนึ่งบรรจุตัวอย่าง อีกใบหนึ่งเป็นภาชนะเปล่า แล้วผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในภาชนะทั้งสองภายใต้ความดันปกติ ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำให้ภาชนะทั้งสองเย็นจัดใน cold bath ที่บรรจุไนโตรเจนเหลวไว้ การดูดซับไนโตรเจนบนผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดความแตกต่างของความดันระหว่างภาชนะทั้งสองซึ่งสามารถวัดได้โดยมานอมิเตอร์ โดยมีวิธีการดังนี้

1. อบตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งมา 0.02-0.05 กรัม ใส่ลงใน Adsorption Vessel
2. วางเซลล์ที่บรรจุตัวอย่างไว้ใน Heating Thermostat
3. อุ่นตัวอย่างที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในขณะที่ผ่านก๊าซไนโตรเจนธรรมดา ที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลาประมาณ 45 นาที เพื่อกำจัดโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจน ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวอย่างก่อนทำการวัด
4. ใช้เซลล์ 2 เซลล์ ที่มีปริมาตรเท่ากันโดยเซลล์หนึ่งบรรจุตัวอย่าง อีกเซลล์หนึ่ง เป็นเซลล์เปล่า
5. ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในเซลล์ทั้งสอง ภายใต้ความดันปกติที่อุณหภูมิห้อง
6. ทำให้เซลล์ทั้งสองเย็นจัดใน Cold Bath ที่บรรจุไนโตรเจนเหลวไว้ การดูดซับ ก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิด Pressure Difference ระหว่างเซลล์ทั้งสองซึ่งวัดได้ โดยใช้ Differential Monometer
7. อ่านค่าที่ได้แล้วนำไปคำนวณค่าพื้นที่ผิวต่อไป

จากการทดลองการดูดซับไนโตรเจน จะแสดงผลเป็นไอโซเทอมของการดูดซับ โดยแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิคงที่ ปริมาณของสารดูดซับมีผลอย่างไรต่อความดันที่สภาวะสมดุล ซึ่งไอโซเทอมของการดูดซับตามหลักการแบ่งของ IUPAC แบ่งออกได้เป็น 6 แบบ คือ

1. แบบที่ 1 เป็นรูปแบบของการดูดซับของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) ทั่วไป ซึ่งเป็นการดูดซับเชิงเคมี
2. แบบที่ 2 เป็นรูปแบบการดูดซับเชิงกายภาพของของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (non-porous solid) การดูดซับเกิดย้อนกลับได้
3. แบบที่ 3 เป็นรูปแบบการดูดซับที่อ่อนมาก เช่น การดูดซับน้ำ
4. แบบที่ 4 รูปแบบการดูดซับของรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) ซึ่งจะแสดง hysteresis loop ของการดูดซับ การดูดซับจะเกิดมากขึ้นเมื่อความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) เข้าใกล้ 1
5. แบบที่ 5 คล้าย type III แต่การดูดซับสามารถเกิดได้สูงสุดเมื่อความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) เข้าใกล้ 1
6. แบบที่ 6 เป็นการดูดซับแบบอื่นที่ไม่ใช่ทั้ง 5 แบบ ที่กล่าวมา



รูปที่ 2.10 ไอโซเทอมของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC (ชุตติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

2.14.3 การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุน

ขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน สามารถคำนวณหาได้โดยวิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) และสมการ Kelvin ซึ่งสมการ Kelvin นั้นจะใช้หาขนาดในช่วง 2 - 6.5 นาโนเมตร เมื่อมีการใช้สมการ Kelvin ในการศึกษาการดูดซับและคายซับไนโตรเจน โดยจะตั้งสมมติฐานให้รูปร่างของรูพรุนเป็นทรงกระบอกที่ถูกเติมเต็มด้วยไนโตรเจนเหลว

2.14.4 การวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว

หลักการของการทำให้เป็นกลางทางไฟฟ้า จะต้องใช้ค่าจากจุดทุกจุดที่ได้จากกราฟของการไทเทรต โดยผลรวมของประจุลบเท่ากับผลรวมของประจุบวก (Schulthess และ Spark, 1986) ดังสมการ

$$\text{ผลรวมของประจุบวก} = \text{ผลรวมของประจุลบ} \quad (2.21)$$

สำหรับตัวอย่างในการไทเทรตพื้นผิวออกไซด์แอมโฟเทอริกด้วยกรดไฮโดรคลอริก หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในรูปของสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ ได้ผลดังนี้



หรือ

$$\begin{aligned}
 \sigma_0 &= [\text{positive surface}] - [\text{negative surface}] \\
 &= [C_A - C_B] - [H^+ - OH^-] \quad (2.23) \\
 \text{เมื่อ } \sigma_0 &= \text{ประจุบนพื้นผิว} \\
 [\text{Positive surface}] &= \text{ความเข้มข้นของประจุบวกบนพื้นผิว} \\
 [\text{Negative surface}] &= \text{ความเข้มข้นของประจุลบบนพื้นผิว} \\
 [H^+] &= 10^{-pH} \\
 [OH^-] &= 10^{pH-pK_w} \\
 [Cl^-] &= [NaCl]_{add} + [HCl]_{add} \\
 [Na^+] &= [NaCl]_{add} + [NaOH]_{add} \\
 [C_A - C_B] &= [Cl^-] - [Na^+] \\
 &= [HCl]_{add} - [NaOH]_{add}
 \end{aligned}$$

เมื่อประจุบนพื้นผิวเป็นกลาง ประจุลบและประจุบวกบนพื้นผิวจะมีค่าเท่ากัน หมายความว่าบนพื้นผิวมีประจุเป็นศูนย์ ที่พีเอชที่มีประจุเป็นศูนย์นี้ (pH_{zpc}) สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$[C_A - C_B] = [H^+ - OH^-] \quad (2.24)$$

หมู่ไฮดรอกซิลจะแสดงบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็นซิลิเกต ซึ่งโปรตอนสามารถเพิ่มหรือลดไปได้ ผลของประจุบนพื้นผิวจะเปลี่ยนไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช ที่พีเอชต่ำพื้นผิวจะมีการเพิ่มโปรตอนและจะกลายเป็นประจุบวก และที่พีเอชสูงโปรตอนจะหายไป ทำให้พื้นผิวเป็นประจุลบ ค่า pH_{zpc} ของวัสดุที่เป็นซิลิเกตจะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ เช่น Cabot L90, diatomite และ FSM-16 มีค่า pH_{zpc} เท่ากับ 2 - 3.7, 4 - 7 และประมาณ 6 ตามลำดับ (Ghouti และคณะ, 2003; Mohamed และคณะ, 2002; Noh และ Schwarz, 1988)

2.15 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.15.1 ฮอร์โมน 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน

ปวีตรา โชติสุกานต์ (2551) ทดลองการดูดซับ MT บนดิน 5 ชนิด และดินตะกอน 1 ชนิด ที่ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ ททราย ดินลูกรัง ดินร่วนชนิดที่ 1 ดินร่วนชนิดที่ 2 และดินตะกอน หลังจากศึกษาผลของพีเอช และความเค็มพบว่า ค่าพีเอชไม่มีผลต่อการดูดซับ บนดินทราย และดินลูกรัง การดูดซับบนทรายมีค่าน้อยกว่าดินลูกรัง แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิว ที่แตกต่างกัน มีผลต่อการดูดซับของ MT ดังนั้นจากการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ ถ้าขนาดของรูพรุน และโครงสร้างของพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน น่าจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT ด้วยเช่นกัน

Fitzpatrick และคณะ (2000) ทดลองการเหลืออยู่ของ MT จากการกระตุ้นปลาให้เป็น เพศผู้ด้วยฮอร์โมน โดยมีการผสม MT 60 มิลลิกรัมต่ออาหาร 1 กิโลกรัม ทดลองในถัง 3 ถัง ที่มีดิน กรวด และไม่มีทั้งดินและกรวด พบว่า ปริมาณฮอร์โมนในถังที่มีดินนั้น MT ลดลงภายใน 35 วัน แต่กลับพบฮอร์โมนในดินเท่ากับ 6.1 นาโนกรัมต่อกรัมในวันที่ 28 ของการทดลอง และ 2.8-2.9 นาโนกรัมต่อกรัมในวันที่ 84 ของการทดลอง ส่วนในถังที่มีกรวด และไม่มีทั้งดินและกรวดนั้น ปริมาณ MT ไม่ลดลงแต่อย่างใด แสดงว่า MT สามารถถูกดูดซับได้ด้วยตะกอนดินแต่หากเกิดการ คายซับจะทำให้ MT สามารถฟุ้งกระจายออกสู่แหล่งน้ำได้

Marwah และคณะ (2005) พัฒนาการวัด MT ในอาหารปลา โดยมีการเพิ่มความเข้มข้น ด้วยกระบวนการ SPE (Solid Phase Extraction) โดยมีการเลือกใช้ internal standard คือ 3 β -methoxy-17 β -hydroxyandrost-5-en-7-one (IS) โดยมีการเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ SPE โดย cartridges ที่เลือกใช้คือ Oasis-HLB, 3 cc. หลังจากทดลองวัดความเข้มข้น พบว่า %Recovery ของ IS และ MT เท่ากับ 97.12 และ 86.01 ตามลำดับ จากงานวิจัยนี้ ค่า %Recovery ที่ได้ในช่วงที่ยอมรับได้ (70-120%) สภาพของ HPLC ที่ใช้วัด MT คือ คอลัมน์ C-18 อุณหภูมิคอลัมน์เท่ากับ 40 \pm 0.5 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่คือ น้ำและอะซิโตนในอัตราที่ 0 นาที ใช้อะซิโตนในอัตรา 80% ที่ 19 นาที ใช้อะซิโตนในอัตรา 96% และที่ 20 นาที ใช้อะซิโตนในอัตรา 20% และเดินระบบต่อไปอีก 12 นาที วัดความเข้มข้นของสารด้วย UV ที่ ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร

Homklin และคณะ (2010) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพของ MT ในสภาวะที่มีตัวรับอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน ได้แก่ สภาวะที่มีออกซิเจน (aerobic), สภาวะที่มีไนเตรท (nitrate-reducing), สภาวะที่มีเหล็ก (iron (III)-reducing), สภาวะที่มีซัลเฟต (sulfate-reducing) และสภาวะที่มีการสร้างมีเทน (methanogenic) พบในสภาวะที่มีออกซิเจน และซัลเฟตเป็นตัวรับอิเล็กตรอนนั้น MT สามารถเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพได้ โดยมีค่าครึ่งชีวิตเท่ากับ 3.8 และ 5.3 วันตามลำดับ และควมมีฤทธิ์ของฮอร์โมนก็หายไป ใน 2 สภาวะนี้ด้วย ส่วนในสภาวะที่มีการสร้างมีเทน และมีเหล็กเป็นตัวรับอิเล็กตรอน MT สามารถเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพได้อย่างช้าๆ แต่ควมมีฤทธิ์ของฮอร์โมนยังคงอยู่ แต่ในสภาวะที่มีไนเตรทเป็นตัวรับอิเล็กตรอนนั้น MT ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด จากการศึกษานี้ทำให้ทราบว่า ฮอร์โมนและผลิตภัณฑ์จากการย่อยสลายทางชีวภาพที่ยังมีฤทธิ์ตกค้างอยู่ มีความเป็นไปได้ที่อาจสะสมในตะกอนดินภายใต้สภาวะที่มีเหล็ก ไนเตรท และมีเทน

ซึ่งในงานวิจัยนี้มีการวัดควมเข้มข้นของ MT โดยใช้ HPLC Detector ที่ใช้วัดคือ diode array วัดที่ควมยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้เป็น C18 มี reverse phase เป็นเฟสคงที่ อุณหภูมิคอลัมน์ 40±0.5 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ที่ใช้คือ Acetonitrile (ACN) และน้ำ อัตราการไหลเฟสเคลื่อนที่ 0.6 มิลลิลิตรต่อลิตร การใช้เฟสเคลื่อนที่ ที่ 0 นาที ACN 20% ที่ 19 นาที ACN 96% และที่ 20 นาที ACN 20% และเดินระบบต่ออีก 10 นาทีที่ ACN 20%

2.15.2 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ และปรากฏการณ์การดูดซับบนตัวกลางดูดซับประเภทซิลิเกต

Tenev และคณะ (1996) ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ 2 ชนิดได้แก่ MCM-41 และ HMS โดยใช้ pathway ต่างๆ ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ พบว่า MCM-41 นั้นเป็นตัวกลางดูดซับที่ใช้สารลดแรงตึงผิวประจุบวก กับซิลิกาที่เป็นประจุลบ มีลักษณะโครงสร้างผลึกที่ยาวที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แต่โครงสร้างผลึกนี้อาจลดลงเมื่อทำการสังเคราะห์ในบรรยากาศ ลักษณะของโครงสร้างของ MCM-41 จะดีกว่า HMS ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวซิลิกาที่ไม่มีประจุในการสังเคราะห์

Zhao และคณะ (2005) ทำการทดลองโดยการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีโซพอร์ซิลิเกตได้แก่ มีโซพอร์ซิลิเกตที่สกัดนำสารลดแรงตึงผิวออก และมีโซพอร์ซิลิเกตที่ไม่ได้สกัดสารลดแรงตึงผิวออก 3 ชนิด ดูดซับกรด MCAA DCAA TCAA โทลูอีน แนพทาซีน และเมทิลลอรเรนจ์ พบว่า

ตัวกลางดูดซับที่มีสารลดแรงตึงผิวนั้นสามารถดูดซับมลสารได้ดีกว่าตัวกลางดูดซับที่มีการสกัดสารลดแรงตึงผิว เนื่องจากมลสารสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับได้มากขึ้น แรงในการดูดซับที่เกิดขึ้นคือแรงทางประจุ โดยที่ประจุลบของกรดฮาลออะซิติกจะจับกับประจุบวกของสารลดแรงตึงผิวในบริเวณที่มีการรวมตัวกันของสารลดแรงตึงผิวและซิลิกา อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะมีการสกัดนำเอาสารลดแรงตึงผิวออกจากตัวกลางดูดซับ แต่ไม่สามารถสกัดสารลดแรงตึงผิวออกไปได้หมด ทำให้มีสารลดแรงตึงผิวเหลืออยู่ซึ่งเป็นสาเหตุให้มีไฮพอร์ซิลิเกตสามารถดูดซับมลสารได้

Soonglerdsongpha (2006) ศึกษาการกำจัดกรดไดคลอโรอะซิติกที่ความเข้มข้นต่ำ ด้วยมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์ขึ้น จากการศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมในการดูดซับพบว่า ปัจจัยทางกายภาพไม่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับ และนอกจากนี้ยังพบว่า มีโซพอร์ซิลิเกตที่ไม่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันมีความสามารถมากเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนที่ใช้ในการดูดซับ ส่วนมีโซพอร์ซิลิเกตที่มีการต่อติดหมู่เมอร์แคปโตไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ ค่าพีเอชและค่า pH_{zpc} มีผลต่อการดูดซับเนื่องจากที่พีเอชแตกต่างกันส่งผลทำให้เกิดแรงในการดูดซับที่แตกต่างกัน

Bui และคณะ (2009) ทำการสังเคราะห์ SBA-15 และการกำจัด pharmaceuticals 5 ชนิด ด้วย มีโซพอร์ซิลิเกตประเภท SBA-15 และมีการเพิ่มความเข้มข้นของมลสารด้วยกระบวนการ SPE หลังจากการทำวิเคราะห์โครงสร้างของ SBA-15 ทำให้ทราบว่า SBA-15 มีพื้นที่ผิว 737 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 1.03 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม และ ขนาดรูพรุนประมาณ 8 นาโนเมตรมีการเพิ่มความเข้มข้นของมลสารที่มีโครงสร้างเป็นวงด้วยกระบวนการ SPE โดยใช้ Oasis HLB เป็น cartridges จากขนาดของรูพรุนของ SBA-15 มีขนาดใหญ่พอที่ MT จะสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุน ดังนั้น SBA-15 น่าจะเกิดการดูดซับเข้าสู่รูพรุนมีความเป็นไปได้สูง

Ping Chao และคณะ (2012) ศึกษาประสิทธิภาพของการดูดซับและกลไกการดูดซับ อีออนบวก (Cu^{+2} Ni^{+2} Fe^{+2} Cd^{+2}) และไอออนิกออกไซด์ (ไดโครเมท เบอรัมแกเนต) บนเฮกซะเดซิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (HDTMA) ด้วยตัวกลางดูดซับชนิด NaY Zeolite และ HMZ โดยทำการศึกษาคณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ผลการศึกษาดังนี้

ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับประเภท NaY และ HMZ

ตัวกลางดูดซับ	พื้นที่ผิว (m ² /g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	Zeta potential ที่ pH 5 (mV)
NaY Zeolite	390	1.9	0.255	-86.4
HMZ	365	2.1	0.244	43.0

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับและกลไกการดูดซับที่พีเอช 5 พบว่า กลไกหลักของการดูดซับคือกระบวนการแลกเปลี่ยนอิเล็คตรอน การดูดซับมลสารด้วย NaY Zeolite นั้นพบว่าประสิทธิภาพของการดูดซับขึ้นอยู่กับรัศมีไอออน โดยสามารถดูดซับ $Pb > Cd > Cu > Zn > Ni$ ส่วนการดูดซับมลสารด้วย HMZ เนื่องจาก HMZ มีคุณสมบัติของ dual-electric จึงทำให้สามารถดูดซับไอออนบวกและไอออนลบในน้ำได้ดี ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนบวกของ $Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$ และประสิทธิภาพการดูดซับประจุลบของ $Cr_2O_7^{2-} > MnO_4^-$

Prarat และคณะ (2011) ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับและศึกษาคุณสมบัติของตัวกลางดูดซับ HMS, Ti-HMS, SBA-15 และ NaY Zeolite และทำการดูดซับมลสารประเภท haloacetonitriles ผลการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ตารางที่ 2.7

จากตารางจะเห็นได้ว่า ขนาดของรูพรุนของ HMS, Ti-HMS, SBA-15 และ NaY Zeolite มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าขนาดของ MT (กว้าง 0.554 นาโนเมตร ยาว 1.164 นาโนเมตร) ดังนั้น MT น่าจะมีโอกาสที่สามารถดูดซับเข้าภายในรูพรุนของ HMS, Ti-HMS, SBA-15 ได้ แต่ NaY Zeolite นั้น MT น่าจะมีโอกาสแพร่เข้าสู่รูพรุนได้บางส่วน และบางส่วนอาจเกิดการดูดติดผิว (เนื่องจากความยาวของ MT มีขนาดที่มากกว่าขนาดรูพรุนของ NaY Zeolite) ทำให้ประสิทธิภาพของการดูดซับของ NaY Zeolite น่าจะน้อยกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น

จากการศึกษาผลของการดูดซับ HANs บนตัวกลางดูดซับทั้ง 4 ประเภทที่มีขนาดของรูพรุนที่แตกต่างกัน พบว่า ขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนมีผลต่ออัตราการดูดซับและความสามารถในการดูดซับ HANs กลไกในการดูดซับที่พบคือ แรงไอออน - คู่ขั้ว และแรงดูดซับทางเคมี ซึ่งอัตราการดูดซับขึ้นอยู่กับ การแพร่เข้าสู่รูพรุน

ตารางที่ 2.6 ผลการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ตัวกลางดูดซับ	หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน ($\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$)	พื้นที่ผิวจำเพาะ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	pH_{PZC}	Contact angle (q)
HMS	ซิลานอล	2.60	773	712	4.5	45.1
Ti-HMS	ลิควิสแอซิดไซต์และซิลานอล	3.18	1276	767	4.7	30.9
SBA-15	ซิลานอล	6.00	981	654	4.8	44.2
NaY Zeolite	Na^+ และซิลานอล	0.74	326	653	7.8	20.4

2.16 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับ MT พบว่า MT สามารถถูกดูดซับได้ด้วยวัสดุที่มีรูพรุน เช่น ดิน แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไป MT สามารถฟุ้งกระจายกลับสู่แหล่งน้ำได้ นอกจากนี้ยังพบว่า พีเอชไม่มีผลต่อการดูดซับ MT ในดิน งานวิจัยที่ผ่านมาทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ MT ด้วย HPLC Detector ที่ใช้วัดคือ diode array วัดที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้เป็น C18 มี reverse phase เป็นเฟสคงที่ อุณหภูมิคอลัมน์ 40 ± 0.5 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ใช้คือ Acetonitrile (ACN) และน้ำ อัตราการไหลเฟสเคลื่อนที่ 0.6 มิลลิลิตรต่อลิตร การใช้เฟสเคลื่อนที่ที่ 0 นาที ACN 20% ที่ 19 นาที ACN 96% และที่ 20 นาที ACN 20% และเดินระบบต่ออีก 10 นาทีที่ ACN 20% ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สภาวะนี้ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ MT

จากการศึกษาพบว่าขนาดรูพรุนของ SBA-CHX >SBA-15 >HMS >Ti-HMS >NaY Zeolite ดังนั้น MT น่าจะมีโอกาสที่สามารถดูดซับเข้าภายในรูพรุนของ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX ได้ แต่ในส่วนของ NaY Zeolite นั้น MT น่าจะมีโอกาสแพร่เข้าสู่รูพรุนได้บางส่วนและบางส่วนอาจเกิดการดูดติดผิว (เนื่องจากความยาวของ MT มีขนาดที่มากกว่าขนาดรูพรุนของ NaY Zeolite) ทำให้ประสิทธิภาพของการดูดซับของ NaY Zeolite น่าจะน้อยกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น

บทที่ 3

ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

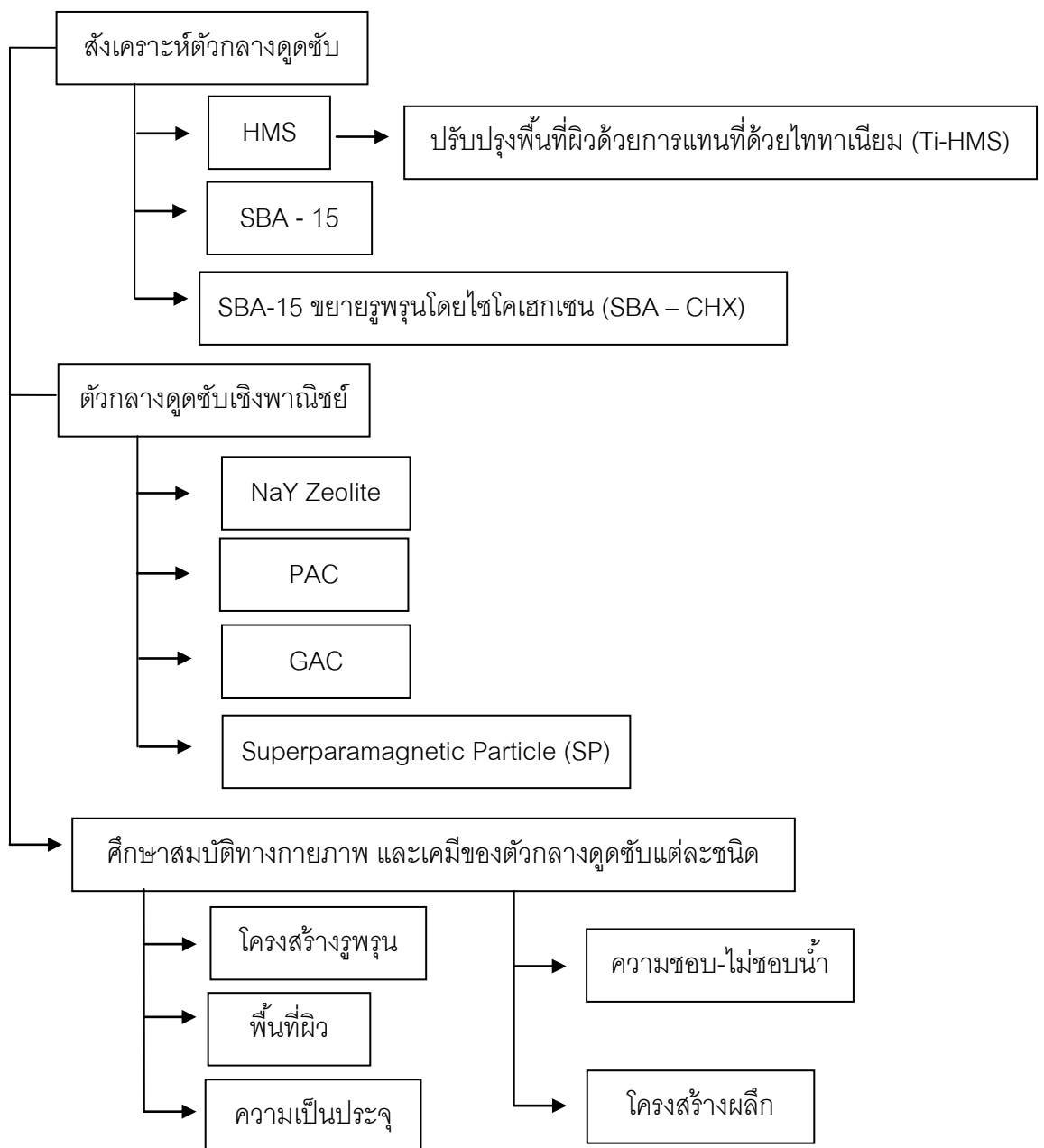
1. เครื่องวิเคราะห์เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)
2. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)
3. เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิว BET
4. เครื่องยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตมิเตอร์
5. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
6. เครื่องเขย่า
7. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
8. เครื่องกวนใบพัด (Mechanical stirrer)
9. เครื่องแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (HPLC)
10. ตู้อบ
11. ตู้ดูดควัน
12. ชุดกรองแบบสุญญากาศ
13. เต้าเผาอุณหภูมิสูง
14. Syringe filter ใช้ Nylon 66 ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร
15. เครื่องชั่งน้ำ (Water Bath Shaker)
16. ขวดสามคอ
17. เครื่องแก้วที่จำเป็น
18. กระดาษกรอง GF/C
19. กระจกนาฬิกา
20. เครื่อง Solid Phase Extraction
21. Cartridges ชนิด C-18, Oasis HLB และ PEP

3.1.2 สารเคมี

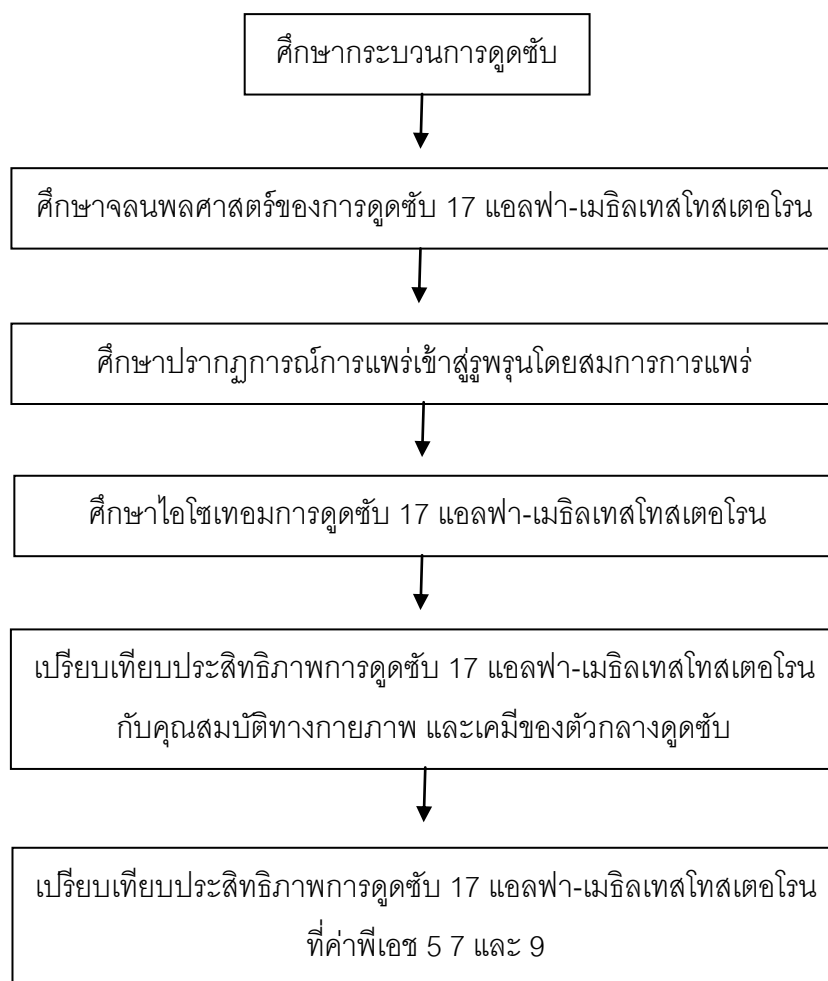
1. 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) (>97%, Aldamax Limited)
2. เตตระเอทิลออกซิโทซิลิเกต (tetraethoxysilane) (98%, Fluka)
3. พลูโรนิค (Pluronic 123)
4. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) (37%, CARLO ERBA)
5. เอทานอล (C₂H₅OH) (RPE-ACS, CARLO ERBA)
6. เมทานอล (CH₃OH) (HPLC Grade, RCI Labscan)
7. โดเดซิลลามีน (Dodecylamine)
8. เตตระไอโซโพรพิลออร์โทไททาเนต (Tetraisopropyl orthotitanate)
9. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (Phosphate buffer)
10. อะซิโตไนไตร (ACN) (HPLC Grade, RCI Labscan)
11. เอทิลอะซิเตต (C₂H₅COOCH₃) (HPLC Grade, RCI Labscan)
12. น้ำกลั่น (Deionized water)
13. น้ำกลั่นความบริสุทธิ์สูง (18 mΩ Ultra Pore DI Water) (Option S15 with MAXIMA HPLC, ELAGA Labwater, England)
14. ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH₂PO₄) (>99.5%, Ajax Finechem Pty Ltd)
15. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH₂PO₄) (99.5%, Voluchem)
16. ไฮโดรเฮกเซน (C₆H₁₂) (99.5%, RCI labscan)
17. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (97%, CARLO ERBA)
18. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) (99.5%, CARLO ERBA)
19. ก๊าซไนโตรเจน 99.5% (แพรกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด)

3.2 แผนการทดลอง

ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับแต่ละชนิดและทำการศึกษาคูณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้รวมถึงตัวกลางดูดซับเชิงพาณิชย์ จากนั้นทดสอบการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน และศึกษาจลนพลศาสตร์ และไอโซเทอมการดูดซับ เปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนกับคุณสมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวกลางดูดซับ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2



รูปที่ 3.1 แผนภาพการทดลองการสังเคราะห์ และศึกษาคูณสมบัติของตัวกลางดูดซับ



รูปที่ 3.2 แผนภาพการทดลอง กระบวนการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

3.3 การเตรียมตัวกลางดูดซับ

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับเฮกซะโกนอล เมซิพอร์ซิลิเกต (HMS)

ทำการสังเคราะห์ เฮกซะโกนอล เมซิพอร์ซิลิเกต (HMS) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ คือ โดเดซิลามีน (DDA) เป็นแบบ (template) จากนั้นจะมีการเติมหมู่ซิลิเกต โดยเติมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เป็นแหล่งให้ซิลิเกต ทำการเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆ และเผาสารลดแรงตึงผิวที่เป็น template ออก จึงเกิดโครงสร้างของรูพรุนซิลิเกตขึ้น วิธีการสังเคราะห์เป็นไปตามวิธีของ Lee และคณะ, 2001 ดังนี้

1. ผสมโดเดซิลามีนจำนวน 0.25 โมล กับเอทานอลจำนวน 12.5 โมล ปั่นกวนด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 3 นาที
2. ผสมน้ำจำนวน 50 โมล ปั่นกวนจนได้สารละลายใส เติมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตจำนวน 1 โมล ปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
3. ทำการกรองตัวกลางดูดซับที่ได้ด้วยกระดาษกรอง ทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
4. ทำการเผาเพื่อไล่สารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3.3.2 การปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยการแทนที่ด้วยไทเทเนียม (Ti-HMS)

เฮกซะกอนอล เมซิพอร์ซิลิเกตที่มีการแทนที่ด้วยไทเทเนียม (Ti-HMS) สังเคราะห์ขึ้นเช่นเดียวกับการสังเคราะห์เฮกซะกอนอล เมซิพอร์ซิลิเกต ต่างกันตรงที่มีการเติมไทเทเนียม สารเคมีที่ใช้คือ เตตระไอโซโพรพิลออร์โทไททาเนต ผสมกับเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ในอัตราส่วน 100 ต่อ 1 ผสมกับโดเดซิลามีน น้ำและเอทานอล วิธีสังเคราะห์เป็นไปตามวิธีของ Tanev และคณะ, 1994 และ Punyapalukul และ Takizawa, 2006 ดังนี้

1. ผสมโดเดซิลามีนจำนวน 0.27 โมล กับเอทานอลจำนวน 9.09 โมล และน้ำ 29.6 โมล ปั่นกวนด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
2. ผสมละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตจำนวน 1 โมล และเตตระไอโซโพรพิลออร์โทไททาเนต 0.01 โมล โดนผสมในบีกเกอร์ที่มีสารละลายผสมในข้อ 1. ปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 20 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
3. กรองตัวกลางดูดซับที่ได้ด้วยกระดาษกรอง ทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
4. เผาเพื่อไล่สารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการออกด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3.3.3 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับซันตาบาบารา แอซิด 15 (SBA-15)

สังเคราะห์ SBA-15 โดยใช้สารลดแรงตึงผิว คือ พลูโรนิค 123 เป็น template และเติมหมู่ซิลิเกตโดยเติมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เป็นแหล่งให้หมู่ซิลิเกต โดยจะสังเคราะห์ในสภาวะกรด ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เมื่อทำการต่อติดซิลิเกตเรียบร้อยแล้ว ทำการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆ และเป็นการเผาสารลดแรงตึงผิวที่เป็น template ออก จึงเกิดโครงสร้างของรูพรุนซิลิเกตขึ้น วิธีการสังเคราะห์เป็นไปตามวิธีของ Imperor-Clerc และคณะ, 2000 ดังนี้

1. ผสมพลูโรนิค 123 จำนวน 4 กรัม น้ำจำนวน 6.56 โมล และไฮโดรคลอริกจำนวน 0.24 โมล บั่นกวนจนเป็นเนื้อเดียวกัน
2. ละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตลงไปจำนวน 0.0409 โมล บั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
3. เทสารละลายที่ได้ลงในขวดเทฟลอน แล้วอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง
4. กรองตัวกลางดูดซับที่ได้ด้วยกระดาษกรอง ทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
5. เผาเพื่อไล่สารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการออกด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.3.4 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับซันตาบาบารา แอซิด 15 ที่ขยายรูพรุนโดยไซโคเฮกเซน (SBA-CHX)

1. ผสมกรดพลูโรนิค 123 จำนวน 2.4 กรัม เข้ากับกรดไฮโดรคลอริก (1.30 โมลาร์) จำนวน 84. มิลลิลิตร และแอมโมเนียมฟลูออไรด์ จำนวน 0.027 กรัม กวนผสมที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
2. กวนจนได้สารละลายใส จากนั้นบั่นกวนที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสที่ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาทีเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง
3. ละลายไซโคเฮกเซนจำนวน 8.5 กรัมแล้วบั่นกวนเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
4. ละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตจำนวน 5.5 มิลลิลิตร บั่นกวนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส

5. เทสสารละลายที่ได้ลงในขวดเทฟลอน แล้วอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง
6. กรองตัวกลางดูดซับที่ได้ด้วยกระดาษกรอง แล้วทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
7. เผาเพื่อไล่สารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการออกด้วยเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3.3.5 การเตรียมตัวกลางดูดซับ NaY Zeolite

NaY Zeolite เป็นสารที่ไม่สามารถสังเคราะห์ขึ้นเองได้ จึงทำการสั่งซื้อจากบริษัท Tosoh ประเทศญี่ปุ่น โดยเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมงก่อนใช้ เพื่อเป็นการกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ

3.3.6 อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SP)

อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SP) ได้จากการสังเคราะห์ของ พิษามณูษ์ พัฒรชนม์, 2551

3.3.7 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ชนิด PAC และ GAC จากบริษัท EnviroChemical และ Calgon

3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวกลางดูดซับ

ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ และเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนข้างต้น ตามพารามิเตอร์ต่างๆ ดังนี้ (Punyapalaku และ Takizawa, 2004)

3.4.1 วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) Diffractometer; Bruker AXS Model D8 ที่ scanning rate $1,000 \text{ deg min}^{-1}$ ในช่วง $0.35^\circ - 6.0^\circ (2\theta)$

3.4.2 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน

ทำการหาพื้นที่ผิวของตัวดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ไอโซเทอมของการดูดซับไนโตรเจนโดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการของ Brunner-Elmer-Teller (BET) และหาขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนโดยสมการของ Barrett-Joyner-helenda (BJH)

3.4.3 วิเคราะห์หาความเป็นประจุ

วัดปริมาณประจุบนพื้นผิวของตัวดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้วิธีการดังนี้ (Schulthess และ Spark, 1986)

1. นำตัวดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ชนิดละ 0.01 กรัม และเติมน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตรใส่ขวดรูปชมพู่
2. ปรับพีเอชของสารผสมให้ได้เท่ากับ 3 5 7 9 และ 11 โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.025 โมลาร์ หรือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.025 โมลาร์
3. เจือจางสารผสมให้มีปริมาตร 25 มิลลิลิตร ด้วยน้ำ DI
4. ปรับค่าความแรงประจุด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
5. นำสารผสมที่ได้ไปเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
6. นำส่วนใสไปวัดพีเอช
7. คำนวณหาปริมาณประจุบนพื้นผิวได้ จากสมการ

$$\text{ประจุบนพื้นผิว} = [(\text{HCl})_{\text{add}} - (\text{NaOH})_{\text{add}} - (\text{H}^+) + (\text{OH}^-)] \times 96500 / \text{weight} \quad (4.1)$$

3.4.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

วิเคราะห์หาหมู่ไททานเนียมบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไทเทเนียมด้วยเครื่อง Fourier transform infrared (FT-IR) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคป ช่วงสเปกตรัม $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ หมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่พบใน Ti-HMS แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงค่า IR Stretching Frequency ของหมู่ฟังก์ชันที่พบใน Ti-HMS

หมู่ฟังก์ชัน	ความถี่ (cm^{-1})	อ้างอิง
O-Si-O	470	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
Si-O-Ti	960	Chu, 2009
Si-O	1100	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
Si-OH	973	Roy และคณะ, 1996
O-H	3750	Parfitt และคณะ, 1985

3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

3.5.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้น 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนด้วยกระบวนการ Solid phase extraction (SPE) (กัตตินาฏ, 2555)

กระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE) เป็นกระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของสาร เนื่องจากการวัดความเข้มข้นของสารละลาย MT ด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) สามารถวัดความเข้มข้นของสารละลาย MT ได้โดยตรงที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 50 ไมโครกรัมต่อลิตรขึ้นไป ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยใช้สารละลาย MT ที่ความเข้มข้นต่ำ การวัดความเข้มข้นของสารละลาย MT โดยตรงจึงไม่สามารถวัดความเข้มข้นได้

กระบวนการ SPE เป็นการแยกสารปนเปื้อนออกจากสารที่ต้องการ หรือเป็นการเพิ่มความเข้มข้นสารที่ต้องการ โดยให้สารที่ต้องการดูดซับบนวัสดุภาคหนึ่งใน Cartridge

(absorbent ที่อยู่ในแท่ง SPE) จากนั้นเติมตัวทำละลายเพื่อดึงเอาสารที่ต้องการออก และนำไปวิเคราะห์ต่อไป โดยมีวิธีการ 4 ขั้นตอน คือ

1. การปรับสภาพของ Cartridge เป็นการใส่สารละลายปรับสภาพ Cartridge เพื่อให้พร้อมใช้งาน สำหรับการทดลองนี้จะปรับสภาพด้วย เฮกซิล อะซีเตท อะซิโตไนไตรล์ และน้ำดีไอตามลำดับ
2. การใส่ตัวอย่าง เป็นการเทตัวอย่างที่ต้องการเพิ่มความเข้มข้นลงใน Cartridge เพื่อให้จับกับตัวดูดซับ ซึ่งชนิดของ Cartridge ที่ใช้จะมีความสามารถในการดูดซับสารที่แตกต่างกัน
3. การล้างสารตัวอย่าง ขั้นตอนนี้เป็นการล้างสารที่ไม่ต้องการออกจาก Cartridge
4. การชะสารตัวอย่าง เป็นขั้นตอนการดึงสารที่ถูกดูดซับออกจาก Cartridge

ผลการทดลองการหาสภาวะที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้น 17 แอลฟา-เมทิล เทสโทสเตอโรนด้วยกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE) ดังนี้

1. การทดลองหาชนิดของ Cartridge และตัวทำละลายที่เหมาะสม

ทำการทดลองโดยเปลี่ยนชนิดของ Cartridge เป็น PEP C18 และ Oasis HLB และชนิดของสารละลายชะที่ใช้เป็น อะซิโตไนไตรล์ เฮกซิล อะซีเตท และ เมทานอล โดยเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย MT เป็น 2 เท่า และทำการวัดความเข้มข้นของสารละลาย MT ด้วย HPLC แต่เนื่องจากเฟสเคลื่อนที่ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC นั้นเป็นอะซิโตไนไตรล์กับน้ำ ทำให้เฮกซิล อะซีเตท ซึ่งมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ จึงไม่สามารถละลายได้ ดังนั้นเฮกซิล อะซีเตทจึงไม่ถูกนำมาใช้ในการทดลองนี้ เมื่อพิจารณาตารางที่ 3.2 จะเห็นได้ว่า Cartridge ชนิด Oasis HLB กับสารละลายชะชนิดเมทานอล ให้ค่า %Recovery สูงที่สุด แต่ไม่เลือกใช้ Cartridge และสารละลายชะชนิดนี้เนื่องจากมีค่า SD และ %RSD ที่สูง จึงเลือก Cartridge ชนิด PEP และสารละลายชะชนิดเมทานอล เนื่องจากให้ค่า SD และ %RSD ต่ำ และมีค่า %Recovery อยู่ในช่วงที่ต้องการ

2. การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับการเพิ่มความเข้มข้น

หลังจากทำการทดลองหาชนิดของ Cartridge และชนิดของสารละลายแล้ว จึงทำการทดลองหาอัตราส่วนในขั้นตอนการปรับสภาพ Cartridge ปริมาตรของน้ำดีไอที่ใช้ล้าง และ ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ โดยใช้ปริมาตรของสารละลาย MT 20 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และทำการเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ SPE 20 เท่า จากนั้นทำการวัดความเข้มข้นของสารละลาย MT ด้วยเครื่อง HPLC การทดลองนี้จะแบ่งออกเป็น 10 ชุดการทดลองดังตารางที่ 3.3 ซึ่งจากผลการทดลองเลือกใช้ชุดการทดลองที่ 1 เนื่องจากให้ค่า SD และ %RSD ต่ำที่สุด เท่ากับ 1.07 และ 1.07 ตามลำดับ และมีค่า %Recovery เท่ากับ 99.72 ซึ่งอยู่ในช่วงที่ต้องการ จึงพิจารณาชุดการทดลองที่ 1 ในการทดลอง

ตารางที่ 3.2 ค่า % Recovery ของสารละลาย MT โดยทำการแปลงชนิดของ Cartridge และตัวทำละลายต่างๆ ที่ใช้

Cartridge	สารละลาย	% Recovery	SD	%RSD
C18	อะซีโตไนไตรล์	126.19	27.02	21.41
	เมทานอล	123.97	26.40	21.29
Oasis HLB	อะซีโตไนไตรล์	110.42	11.43	10.35
	เมทานอล	116.73	11.97	10.26
PEP	อะซีโตไนไตรล์	111.98	11.46	10.23
	เมทานอล	111.12	9.51	8.56

ตารางที่ 3.3 ค่า % Recovery ของอัตราส่วนต่างๆ สำหรับการเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE)

ชุดการทดลองที่	ปรับสภาพภาชนะที่ใช้ (มิลลิลิตร)			ปริมาตรตัวอย่าง มิลลิลิตร	ปริมาตรน้ำล้าง (มิลลิลิตร)	ปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร)	%Recovery เฉลี่ย	SD	%RSD
	เอทิลอะซิเตท	อะซิโตนไนไตรล์	น้ำ						
1	5	5	5	20	5	5	99.72	1.07	1.07
2	5	5	5	20	5	10	105.99	3.26	3.07
3	5	5	5	20	5	20	73.48	3.08	4.19
4	5	5	5	20	10	20	87.481	12.09	13.84
5	5	5	5	20	20	5	67.13	4.36	6.50
6	5	5	5	20	20	10	93.04	5.08	5.46
7	5	5	5	20	20	20	94.99	12.55	13.21
8	5	5	10	20	5	5	99.42	2.05	2.07
9	5	5	10	20	5	10	105.30	4.22	4.01
10	5	5	10	20	20	10	92.51	6.16	6.65

3. การศึกษา Internal Standard ที่เหมาะสม

การใช้ Internal Standard เป็นวิธีการที่ใช้หาปริมาณสารได้ถูกต้อง ซึ่งหลักการเลือก Internal Standard มีหลักการดังนี้

- 1) สารที่จะใช้เป็น Internal Standard นั้นจะต้องมีคุณสมบัติคล้ายกับสารที่จะทำการวิเคราะห์
- 2) สารที่จะใช้เป็น Internal Standard นั้นจะต้องถูกชะออกจากคอลัมน์หมด
- 3) สารที่จะใช้เป็น Internal Standard นั้นจะต้องมีพีคที่แยกอย่างชัดเจนจากพีคของสารที่ต้องการวิเคราะห์หาความเข้มข้น
- 4) สารที่จะใช้เป็น Internal Standard นั้นจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์หาความเข้มข้น
- 5) สารที่จะใช้เป็น Internal Standard นั้นจะต้องเป็นสารบริสุทธิ์

การทดลองนี้ทดลองโดยเลือก Internal Standard 3 ชนิด ได้แก่ กรดนาลิดิซิก ไฮโปรฟลอกซาซิน และกรดแทนนิน ซึ่งสารทั้ง 3 ชนิดเป็นสารประเภทยาปฏิชีวนะ (Antibiotic) ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกันกับ MT หลังจากนำสารทั้ง 3 ชนิดมาทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นด้วยเครื่อง HPLC โดยวิธีเดียวกับที่ใช้วิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารละลาย MT พบว่า กรดแทนนินไม่สามารถวิเคราะห์หาความเข้มข้นได้ด้วยวิธีนี้ ส่วนไฮโปรฟลอกซาซินเมื่อทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นแล้วพบว่าสามารถวัดความเข้มข้นได้ แต่เมื่อนำมาผสมกับสารละลาย MT แล้ววิเคราะห์หาความเข้มข้นพบว่าพีคของสารละลาย MT หายไป ในส่วนของกรดนาลิดิซิกสามารถวิเคราะห์หาความเข้มข้นได้ด้วยวิธีเดียวกับสารละลาย MT แต่สามารถหาความเข้มข้นของกรดนาลิดิซิกที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดเท่ากับ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จึงทำการทดลองผสมกรดนาลิดิซิกกับสารละลาย MT ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายทั้ง 2 ชนิดเท่ากับ 200 ไมโครกรัมต่อลิตร หลังจากการวิเคราะห์หาความเข้มข้นพบว่า กรดนาลิดิซิกทำให้ความเข้มข้นของสารละลาย MT ลดลง ดังนั้นสารทั้ง 3 ชนิดนี้จึงไม่เหมาะที่จะเป็น Internal Standard

จาก %Recovery ที่ได้จากการเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ SPE มีค่าเท่ากับ 99.72 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง (%Recovery ที่เหมาะสมเท่ากับ 90-120%) ดังนั้นการใช้ Internal Standard จึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใช้ และเนื่องจากการทดลองมีการควบคุมการตรวจวัดความเข้มข้นโดยการฉีดสารละลายมาตรฐานทุกครั้งก่อนทำการตรวจวัดตัวอย่าง

4. สรุปการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE) ในการเพิ่มความเข้มข้น 17 แอลฟา - เมทิลเทสโทสเตอโรน

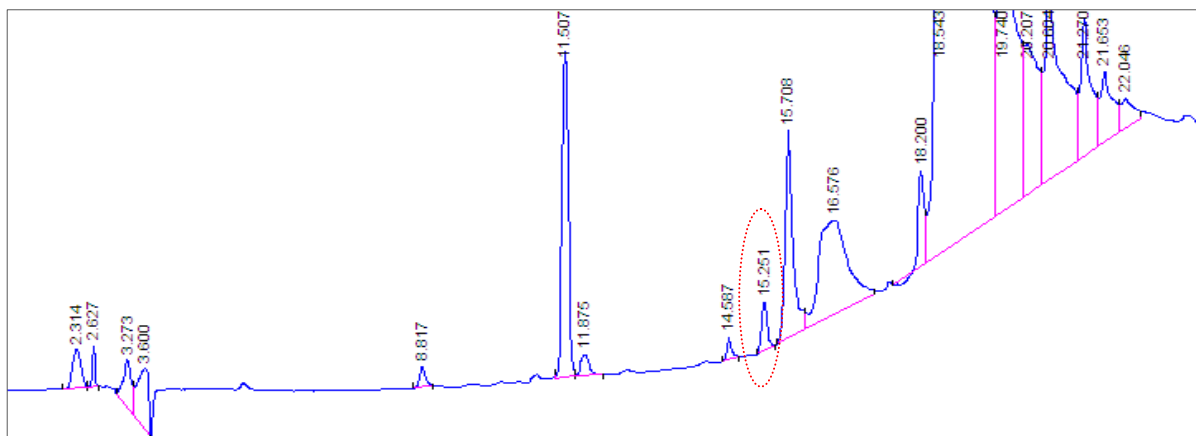
จากผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการ SPE ในการเพิ่มความเข้มข้นของ MT ด้วยเครื่อง HPLC พบสภาวะที่เหมาะสมดังนี้

- 1) ชนิดของ Cartridge ที่เลือกใช้คือ PEP
- 2) อัตราส่วนที่ใช้ในการปรับสภาพ Cartridge ด้วยเอทิล อะซีเตท อะซีโตไนไตรล์ และน้ำ เท่ากับ 5 ต่อ 5 ต่อ 5 ตามลำดับ
- 3) ปริมาณน้ำตัวอย่างเท่ากับ 20 มิลลิลิตร
- 4) ปริมาณน้ำล้างเท่ากับ 5 มิลลิลิตร
- 5) สารละลายชะที่ใช้คือ เมทานอล ปริมาณที่ใช้เท่ากับ 5 มิลลิลิตร

3.5.2 การวัดความเข้มข้น 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนด้วยเครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

1. นำตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการ SPE ปริมาตร 1 มิลลิลิตร กรองด้วย Syringe filter ชนิด Nylon 66 ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร

2. นำตัวอย่างวัดความเข้มข้นด้วย HPLC Detector UV ที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ C-8 reverse phase เป็นเฟสคงที่ อุณหภูมิคอลัมน์ 40 ± 0.5 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ใช้ อะซีโตไนไตรท์ (ACN) และน้ำ ที่อัตราการไหลเฟสเคลื่อนที่ 0.6 มิลลิลิตรต่อลิตร ใช้เฟสเคลื่อนที่ที่ 0 นาที ACN 20% ที่ 19 นาที ACN 96% และที่ 20 นาที ACN 20% และเดินระบบต่ออีก 10 นาทีที่ ACN 20% ลักษณะของโครมาโตแกรมดังรูปที่ 3.3 ซึ่ง Retention time ของ MT ประมาณ 15.2 นาที



รูปที่ 3.3 โครมาโตแกรมของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

3.6 การศึกษากระบวนการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

3.6.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

1. ชั่ง HMS 0.03 กรัม (ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร) ลงในขวดรูปชมพู่ที่มี MT 100 ไมโครกรัมต่อลิตรและ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 30 มิลลิตร
2. ควบคุมค่าพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ที่ 0.01 โมลต่อลิตร
3. เขย่าในห้องควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบเท่ากับ 220 รอบต่อนาที
4. เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 5 10 15 45 60 นาที 6 10 16 20 และ 24 ชั่วโมง โดยกรอง HMS ด้วยกระดาษกรอง GF/C
5. นำตัวอย่างที่ผ่านการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ SPE วัดความเข้มข้นด้วย HPLC UV Detector ที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร
6. ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1-5 โดยทำการเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น Ti-HMS SBA-15 SBA-CHX และ NaY Zeolite

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - เวลา - ชนิดของสารตัวดูดซับ - ชนิดของมลสาร 	<ul style="list-style-type: none"> - 0 5 10 15 45 60 นาที 6 10 16 20 และ 24 ชั่วโมง - HMS, Ti-HMS, SBA-15, SBA-CHX NaY SP PAC และ GAC - 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสารที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - ทำการเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวัดความเข้มข้นด้วย HPLC โดย Detector ที่ใช้วัดคือ diode array วัดที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้เป็น C8 มี reverse phase เป็นเฟสคงที่ อุณหภูมิคอลัมน์ 40 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ใช้ ACN และน้ำ
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - พีเอช - ค่า ionic strength - อุณหภูมิ - ปริมาณตัวดูดซับ/น้ำเสีย - สัปดาห์ - ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MT 	<ul style="list-style-type: none"> - พีเอชเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ - ionic strength เท่ากับ 0.01โมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - 1 กรัม/ลิตร - 100 ไมโครกรัม/ลิตร และ 15 มิลลิกรัม/ลิตร

3.6.2 ศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

1. ชั่ง HMS 0.03 กรัม (ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร) ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่มี MT ความเข้มข้น 0 50 75 100 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 30 มิลลิลิตร
2. ควบคุมค่าพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และ ionic strength ที่ 0.01 โมลต่อลิตร
3. เขย่าในห้องที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบเท่ากับ 220 รอบต่อนาที
4. เก็บตัวอย่าง ณ เวลาที่ได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ โดยกรอง HMS ด้วยกระดาษกรอง GF/C
5. นำตัวอย่างที่ผ่านการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ SPE วัดความเข้มข้นด้วย HPLC UV Detector ที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร
6. ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1-5 โดยทำการเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น Ti-HMS SBA-15 SBA-CHX และ NaY

ตารางที่ 3.5 ตัวแปรในการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสาร - ชนิดของสารตัวดูดซับ - ชนิดของมลสาร 	<ul style="list-style-type: none"> - 0, 50, 75, 100, 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร - HMS, Ti-HMS, SBA-15, SBA-CHX และ NaY - 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสารที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - ทำการเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวัดความเข้มข้นด้วย HPLC โดย Detector ที่ใช้วัดคือ diode array วัดที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้เป็น C8 มี reverse phase เป็นเฟสคงที่ อุณหภูมิคอลัมน์ 40 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ใช้ ACN และน้ำ
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - พีเอช - ค่า ionic strength - อุณหภูมิ - ปริมาณตัวดูดซับ/น้ำเสีย - สังเคราะห์ - ระยะเวลาในการเขย่า 	<ul style="list-style-type: none"> - พีเอชเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ - ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร - 25±2 องศาเซลเซียส - 1กรัม/ลิตร - ได้จากการทดลองข้อ 3.6.1

3.6.3 ศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

1. ชั่ง HMS 0.03 กรัม (ความเข้มข้น 1 กรัมต่อลิตร) ในขวดรูปชมพู่ที่มี MT ที่ความเข้มข้น 0 50 75 100 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
2. แปลงค่าพีเอชของสารละลายเท่ากับ 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ที่ 0.01 โมลต่อลิตร
3. เขย่าในห้องที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบเท่ากับ 220 รอบต่อนาที
4. เก็บตัวอย่างที่เวลาที่ได้จากการศึกษาหาจลพลศาสตร์ โดยกรอง HMS ด้วยกระดาษกรอง GF/C
5. นำตัวอย่างที่ผ่านการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วยกระบวนการ SPE จากนั้นวัดความเข้มข้นด้วย HPLC UV Detector วัดที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร
6. ทำการทดลองซ้ำตามข้อ 1-5 โดยทำการเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น Ti-HMS SBA-15 SBA-CHX และ NaY

ตารางที่ 3.6 ตัวแปรในการศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับ 17 แอลฟา- เมธิลเทสโทสเตอโรน

ตัวแปรอิสระ	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสาร - ชนิดของสารตัวดูดซับ - ชนิดของมลสาร - พีเอชของสารละลายตัวอย่าง 	<ul style="list-style-type: none"> - 0, 50, 75, 100, 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร - HMS, Ti-HMS, SBA-15, SBA-CHX และ NaY - 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน - 5, 7 และ 9
ตัวแปรตาม	การวิเคราะห์
<ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของมลสารที่เหลืออยู่ 	<ul style="list-style-type: none"> - ทำการเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวัดความเข้มข้นด้วย HPLC โดย Detector ที่ใช้วัดคือ diode array วัดที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้เป็น C8 มี reverse phase เป็นเฟสคงที่ อุณหภูมิคอลัมน์ 40 ± 0.5 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ใช้ ACN และน้ำ
ตัวแปรควบคุม	ค่าที่ใช้ในการทดลอง
<ul style="list-style-type: none"> - พีเอช - ค่า ionic strength - อุณหภูมิ - ปริมาณตัวดูดซับ/น้ำเสียสังเคราะห์ - ระยะเวลาในการเขย่า 	<ul style="list-style-type: none"> - พีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ - ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - 1 กรัม/ลิตร - ได้จากการทดลองข้อ 3.6.1

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับ 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับประเภทพอร์สซิลิเกตที่มีโครงสร้างหลากหลาย โดยทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับประเภทซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกัน ได้แก่ เฮกซะโกนอล มีโซพอร์สซิลิเกต (HMS) เฮกซะโกนอลมีโซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยไททาเนียม (Ti-HMS) ซานตาบาบารา แอซิด 15 (SBA-15) และซานตาบาบารา แอซิด 15 ที่มีการขยายรูพรุนโดยไซโคเฮกเซน (SBA-CHX) โดยเปรียบเทียบกับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SP) NaY Zeolite (NaY) ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ด (GAC) จากนั้นทำการศึกษาคูณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ ทำการทดลองจลนพลศาสตร์เพื่อศึกษาปรากฏการณ์การแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับ ทำการทดลองไอโซเทอมเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของพีเอชที่มีผลต่อการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ โดยผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลองมีดังต่อไปนี้

4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

ในงานวิจัยนี้ ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับประเภทพอร์สซิลิเกต 4 ชนิด ได้แก่ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX ส่วน NaY SP PAC และ GAC ไม่ได้ทำการสังเคราะห์เอง โดยที่ NaY ทำการสั่งซื้อจากบริษัท Tosoh ประเทศญี่ปุ่น PAC และ GAC ได้จากบริษัท EnviroChemical และ Calgon ตามลำดับ ส่วน SP สังเคราะห์โดย พิชามณีย์ พัฒนชนม์, 2551

ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น ทำการวิเคราะห์ถึงลักษณะสมบัติของตัวกลางดูดซับในหัวข้อดังต่อไปนี้

- วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับด้วย X-Ray Powder Diffraction (XRD)
- วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน โดยใช้ไอโซเทอมของการดูดซับไนโตรเจนโดยคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนจากสมการของ BET และ BJH ตามลำดับ
- การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวด้วย FT-IR
- วิเคราะห์หาความเป็นประจุด้วยการไตเตรท กรด - เบส

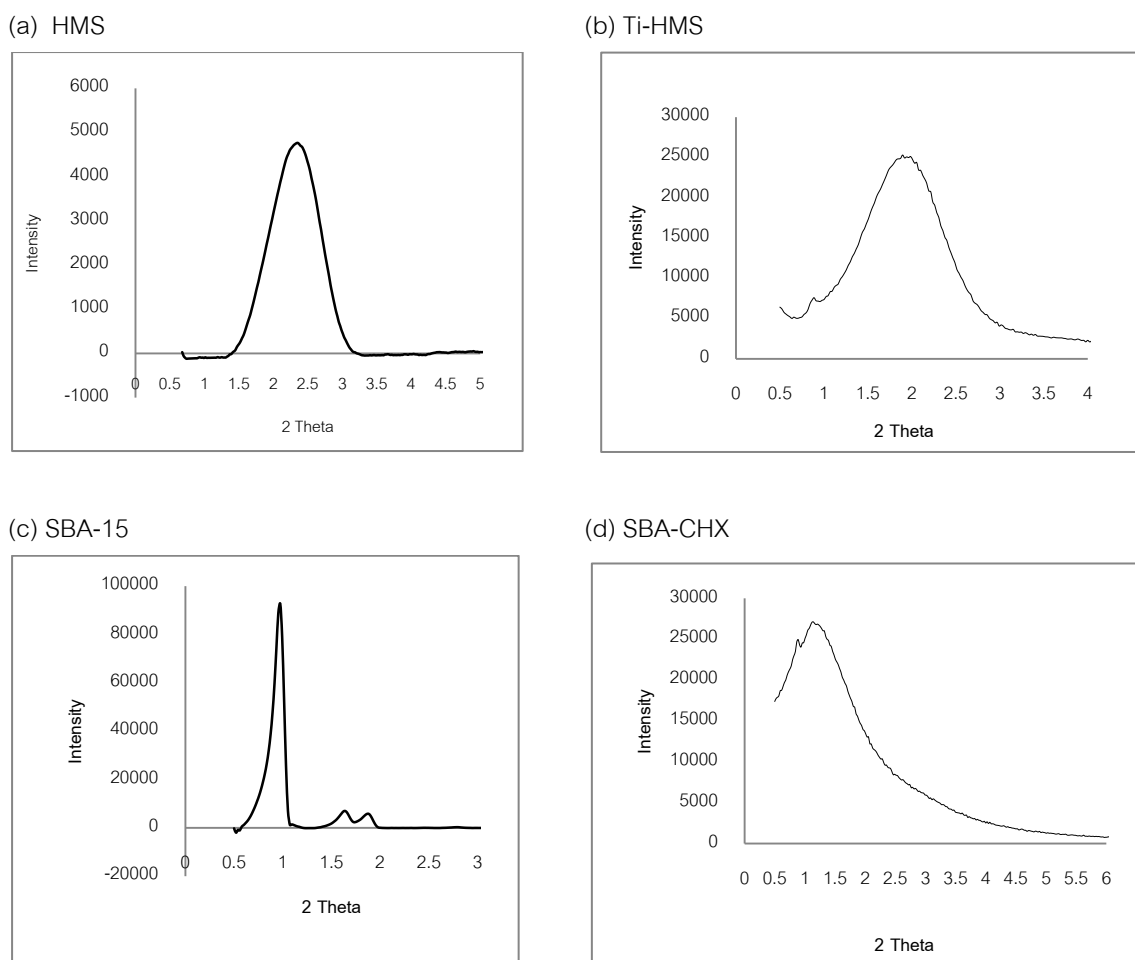
ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของตัวกลางดูดซับจะนำมาใช้ ร่วมกับการศึกษาจลพลศาสตร์ และไอโซเทอมของการดูดซับ เพื่อวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ ระหว่างสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT

4.1.1 โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 4 ชนิด คือ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX ด้วย X-Ray Powder Diffraction (XRD) ด้วยเครื่อง Rigaku DMAX 2200 powder X-ray diffractometer equipped with Cu K α radiation ด้วยอัตราการ วิเคราะห์ 1,000 deg min⁻¹ ในช่วง 0.5° – 10.0° (2 θ) จากรูปที่ 4.1 แสดง XRD ของ HMS, Ti-HMS, SBA-15 และ SBA-CHX พบว่า HMS และ Ti-HMS มีสเปกตรัมที่เด่นชัดในช่วง 2 θ = 2.2° และหลังจาก 4.3° สเปกตรัมจะเริ่มไม่ชัดเจน จากสเปกตรัมในช่วงดังกล่าวแสดงได้ถึงโครงสร้าง ผลึกหกเหลี่ยมของมีโซพอร์ซิลิเกต

จากรูปที่ 4.1 (a) และ (b) จะสังเกตได้ว่าสเปกตรัมของ Ti-HMS มีความสูงของพีคที่ต่ำกว่าของ HMS อาจเนื่องมาจากการปรับปรุงสภาพพื้นที่ผิวด้วยไทเทเนียมของ Ti-HMS จึงทำให้โครงสร้างผลึกของ Ti-HMS เกิดการพังทลายไปบางส่วน และมีความไม่สมบูรณ์มากกว่า โครงสร้างผลึกของ HMS สำหรับ SBA-15 นั้นมี 3 พีคที่แยกออกจากกันเด่นชัดที่ 2 θ = 0.93°, 1.59° และ 1.84° ในระนาบ (100), (110) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมของ SBA-15 อย่างเด่นชัด (Wei และคณะ, 2005; Aguado และคณะ, 2009; Tao และคณะ, 2010) เมื่อเปรียบเทียบกับ HMS และ Ti-HMS พบว่า SBA-15 มีความสมบูรณ์ของ โครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) สูงกว่ามาก ส่วนสเปกตรัมของ SBA-CHX มีลักษณะของ พีคที่เด่นชัดในช่วง 2 θ = 1.14° และมีลักษณะของพีคแตกต่างจาก SBA-15 โดยพีคของ SBA-15 มีความสูงมากกว่า แต่ SBA-CHX มีระนาบที่กว้างมากกว่า อาจเนื่องมาจากการขยายรูพรุนโดย ไฮโดรเจน ทำให้เกิดการพังทลายของโครงสร้างหกเหลี่ยม ทำให้ขนาดของรูพรุนของ SBA-CHX มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังลักษณะของระนาบของพีคที่กว้างขึ้น

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นด้วย XRD สามารถ บอกได้ว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้แก่ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX มีลักษณะ โครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมของมีโซพอร์ซิลิเกตเกิดขึ้น ส่วนโครงสร้างของ NaY Zeolite จากการ วิเคราะห์ของ Punyapalukul และคณะ, 2006 นั้นมีโครงสร้างสอดคล้องกับซีโอไลท์ชนิด Y



รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 และ (d) SBA-CHX

4.1.2 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน

ทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนโดยใช้ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิจุดเดือดปกติ (77 องศาเซลเซียส) ด้วยเครื่อง Autosorb-1 Quantachrome automatic volumetric sorption analyzer คำนวณด้วยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

จากผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX เป็นไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 4 ตามทฤษฎี BET (รูปที่ 4.3) และเกิด hysteresis loop ซึ่งเกิดจากการควบแน่นแคปิลลารีภายในรูพรุน (Capillary

Condensation) เป็นลักษณะของมีโซพอร์หรือรูพรุนขนาดกลางที่มีขนาดรูพรุนประมาณ 2 – 50 นาโนเมตร ผลของการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนสามารถสรุปได้ตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกตต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ขนาดของรูพรุน (nm)	ปริมาตร ของรูพรุน (mm ³ /g)
HMS	1045	4.12	1076
Ti-HMS	992.50	3.76	932.2
SBA-15	552	5.79	800
SBA-CHX	426.36	19.86	2117
NaY Zeolite ¹	653	0.74	326
PAC ²	980	1.90	276
GAC	839	2.73	230-344
SP ³	58.01	ขนาดอนุภาค (nm) 428	-

¹ Punyapalakul และคณะ, 2009

² ชูติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551

³ พิชามญชุ์ พัฒรชนม์, 2551

จากผลการวิเคราะห์ตามตารางที่ 4.1 พบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ NaY < PAC < GAC < Ti-HMS < HMS < SBA-15 << SBA-CHX ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.74 1.90 2.73 3.76 4.12 19.86 นาโนเมตรตามลำดับ ส่วนโครงสร้างของ SP นั้นเป็นตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคซึ่งไม่มีโครงสร้างรูพรุน และเมื่อพิจารณาถึงขนาดโครงสร้างของ 17 แอลฟา-เมซิลเทสโทสเดอโรน (MT) ที่มีความกว้างของโมเลกุลเท่ากับ 0.554 นาโนเมตร และมีความยาวของโมเลกุลเท่ากับ 1.164 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับการกระจายของขนาดรูพรุน (รูปที่ 4.4) ของ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX พบว่า MT สามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ดังกล่าวได้ แต่ในกรณีของ NaY มีขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่าขนาดของโมเลกุล MT ทำให้ MT ไม่สามารถแพร่เข้าสู่ภายในรูพรุนได้ และอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับ

ชนิดนี้มีประสิทธิภาพการดูดซับน้อย (มีเพียงแต่การดูดติดผิวภายนอกเท่านั้น) หรืออาจไม่เกิดการดูดซับ MT เช่นเดียวกันกับ SP ซึ่งมีโครงสร้างเป็นตัวกลางดูดซับที่ไม่มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุน ทำให้ไม่เกิดการแพร่เข้าสู่รูพรุนเหมือนกับตัวกลางดูดซับชนิดอื่น แต่ SP อาจเกิดการดูดซับ MT แบบดูดติดผิวภายนอกเช่นเดียวกับ NaY ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับน้อยกว่าตัวกลางดูดซับที่มีโครงสร้างรูพรุน

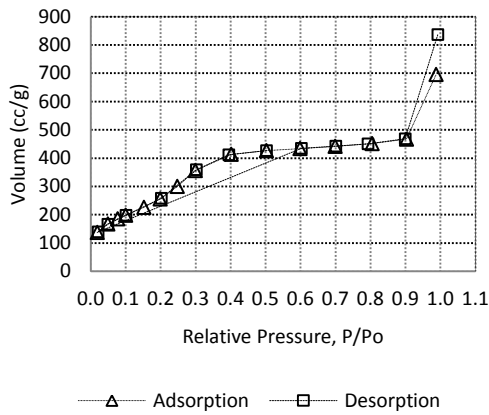
ส่วน SBA-CHX นั้นมีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่ที่สุด ซึ่งมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่มากกว่ารูพรุนของตัวกลางชนิดอื่น เนื่องจากสารไซโคเฮกเซนที่ถูกเติมเข้าไปในระหว่างทำการสังเคราะห์ทำหน้าที่ขยายขนาดของรูพรุนของ SBA-15 ขนาดรูพรุนของ SBA-CHX มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าขนาดโมเลกุลของ MT หลายเท่า ซึ่งลักษณะโครงสร้างของรูพรุนที่ใหญ่เช่นนี้ ทำให้ง่ายต่อการแพร่เข้าสู่พื้นที่ผิวชั้นในผ่านรูพรุน จึงเป็นไปได้ว่า SBA-CHX อาจมีประสิทธิภาพในการแพร่เข้าสู่รูพรุนของ MT สูงที่สุด รองลงมา น่าจะเป็น SBA-15 HMS และ Ti-HMS ตามลำดับ ส่วน NaY และ SP นั้นน่าจะเกิดการดูดซับบนพื้นที่ผิวภายนอกเท่านั้น

สำหรับตัวกลางดูดซับประเภท PAC และ GAC ที่ทำการศึกษานั้น มีลักษณะโครงสร้างรูพรุนใกล้เคียงกัน อาจเห็นได้ว่าขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน (1.9 และ 2.73 ตามลำดับ) พอสมควร อาจก่อให้เกิดความแตกต่างระหว่างการแพร่เข้าสู่รูพรุนของ MT ได้ แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะอนุภาคซึ่ง GAC (> 150 ไมโครเมตร) มีขนาดใหญ่กว่า PAC (1-150 ไมโครเมตร) ค่อนข้างมากทำให้อาจส่งผลต่อการแพร่เข้าสู่พื้นผิวภายในอนุภาคของ GAC ได้เช่นเดียวกัน

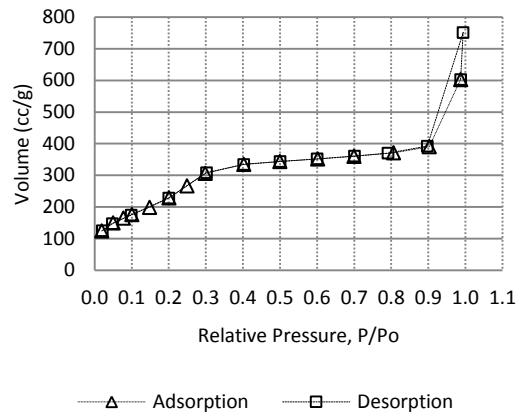
4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิว

หมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิววิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer ซึ่งสเปกตรัมที่วัดได้เกิดจากการสั่นของพันธะเคมีที่อยู่ในโมเลกุลของสารในช่วงความถี่ต่างๆ ขึ้นอยู่กับธาตุและชนิดของพันธะ ในการวิจัยนี้ใช้เทคนิค FT-IR ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวของ Ti-HMS เพียงชนิดเดียว เนื่องจากสเปกตรัมของ FT-IR ของตัวกลางดูดซับชนิดพอร์สซิลิเกตซึ่งประกอบด้วยหมู่ซิลานอลเป็นพื้นฐานนั้นจะเกิดลักษณะของสเปกตรัมที่เหมือนกันในทุกตัวกลางดูดซับ จึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิว ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้เทคนิค FI-IR ในการวิเคราะห์เพื่อยืนยันการมีอยู่ของไทเทเนียมบนพื้นที่ผิวของ Ti-HMS ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 4.5

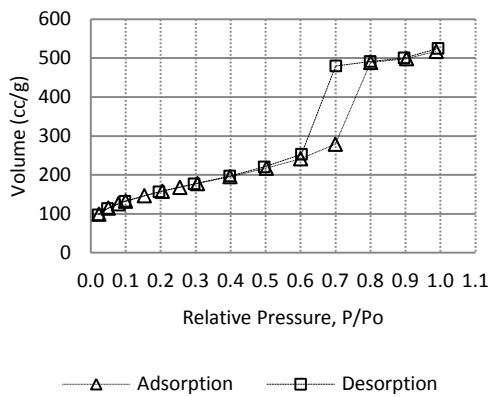
(a) HMS



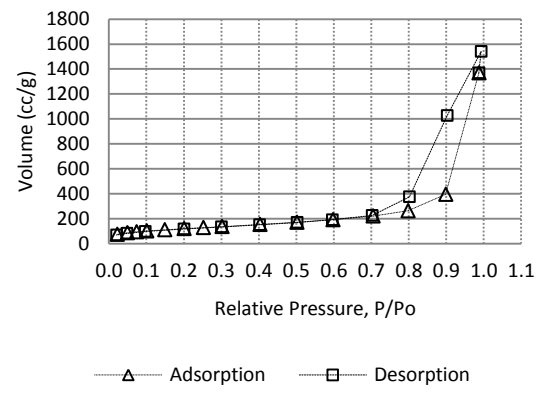
(b) Ti-HMS



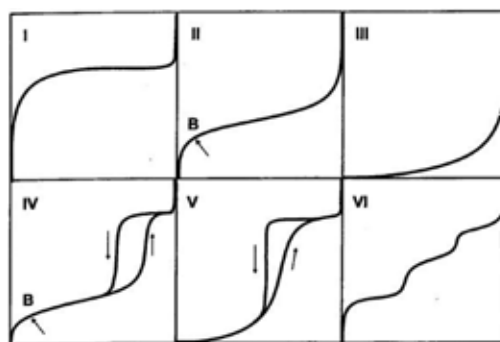
(c) SBA-15



(d) SBA-CHX

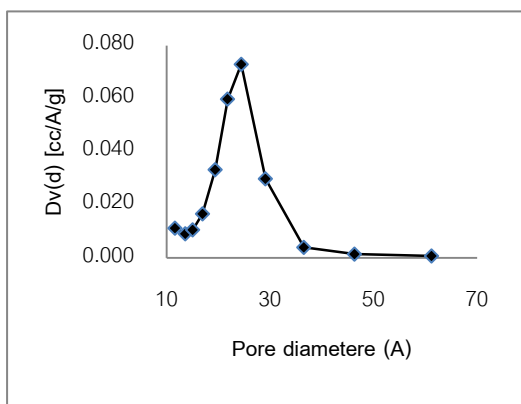


รูปที่ 4.2 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 และ (d) SBA-CHX

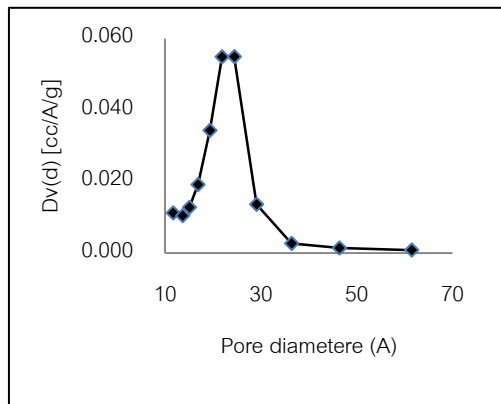


รูปที่ 4.3 การจำแนกไอโซเทอมการดูดซับก๊าซตาม IUPAC (Sing, 1982)

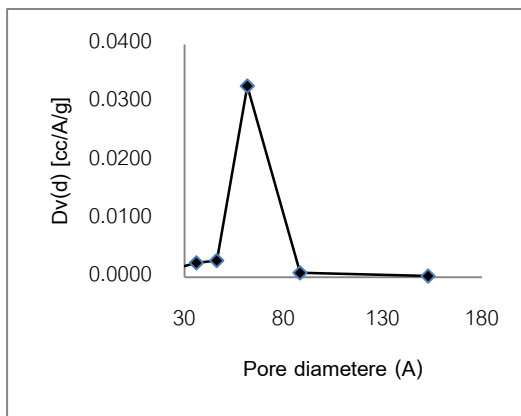
(a) HMS



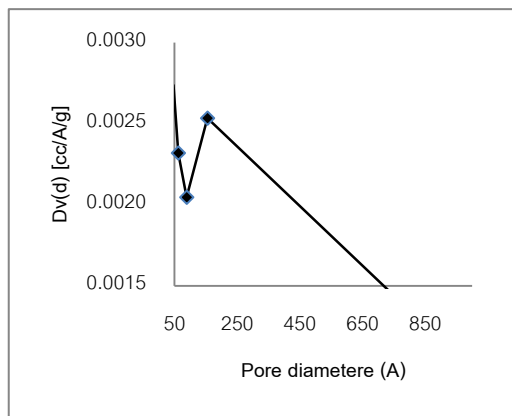
(b) Ti-HMS



(c) SBA-15

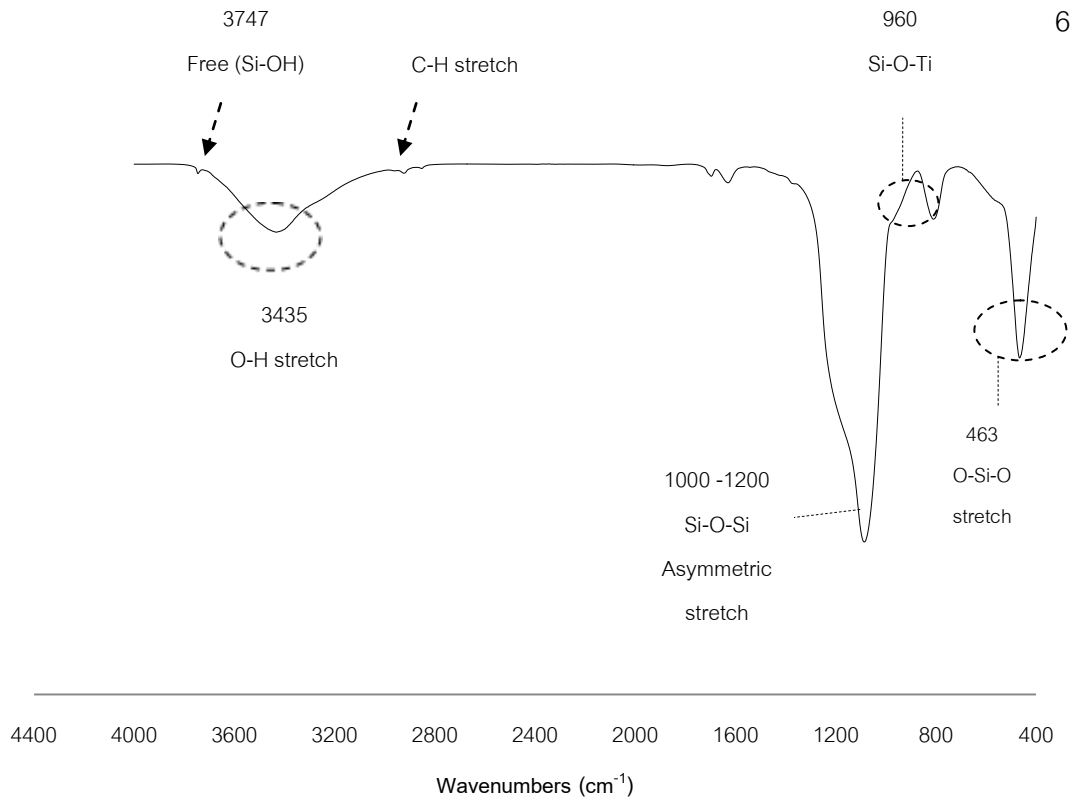


(d) SBA-CHX



รูปที่ 4.4 การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) (BJH) ของ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 (d) SBA-CHX

จากรูปที่ 4.5 พบว่า Ti-HMS มีสเปกตรัมเด่นอยู่ในช่วง $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ Si-O-Si Asymmetric stretch และที่ความถี่ 463 cm^{-1} ปรากฏสเปกตรัมของ O-Si-O แสดงว่า Ti-HMS ประกอบด้วยโครงสร้างซิลิกา ส่วนที่ความถี่ 3747 cm^{-1} ปรากฏหมู่ OH อิสระ (Si-OH) ที่ความถี่ 3435 cm^{-1} ปรากฏหมู่ O-H stretching ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ซิลินอลอยู่บนพื้นผิว ที่ความถี่ 960 cm^{-1} ปรากฏสเปกตรัมของ Si-O-Ti แสดงให้เห็นว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้มีไทเทเนียมติดอยู่ในโครงสร้างของตัวกลางดูดซับ (Chu, 2009)

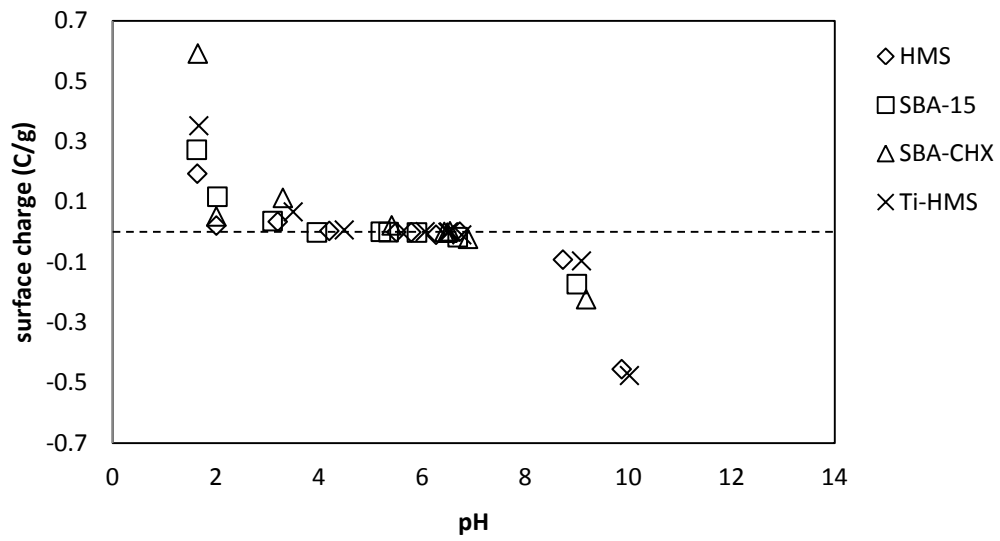


รูปที่ 4.5 สเปกตรัมของ FT-IR ของ Ti-HMS

4.1.4 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นที่ผิว

วิเคราะห์ประจุบนพื้นที่ผิวโดยการไตเตรทกรด – เบส โดยควบคุมค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength) ให้เท่ากับ 0.01 โมลาร์ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เมื่อสารละลายเข้าสู่สมดุลวัดค่าพีเอชด้วยเครื่องวัดพีเอช แล้วสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอชกับประจุบนพื้นที่ผิว (C/m²)

ค่าของพีเอชที่ทำให้ประจุบนพื้นที่ผิวมีค่าเท่ากับศูนย์หรือมีความสมดุลกันระหว่างประจุบวกและประจุลบ เรียกพีเอชนี้ว่า pH_{zpc} โดยในระบบดูดซับที่มีค่าพีเอชสูงกว่าค่าพีเอชที่ pH_{zpc} พื้นผิวดูดซับมักมีสัดส่วนของประจุลบมากกว่า ส่วนในกรณีที่พีเอชของระบบดูดซับมีค่าน้อยกว่าค่าพีเอชที่ pH_{zpc} พื้นผิวดูดซับมักมีสัดส่วนของประจุบวกมากกว่า รูปที่ 4.6 แสดง pH_{zpc} ของ HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX สามารถสรุปค่า pH_{zpc} ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ได้ตามตารางที่ 4.2 ส่วนข้อมูลค่า pH_{zpc} ของ PAC GAC NaY และ SP อ้างอิงจากการทบทวนวรรณกรรม



รูปที่ 4.6 ประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

ตารางที่ 4.2 ค่า pH_{zpc} ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

สารตัวกลางดูดซับ	ค่า pH_{zpc}
HMS	5.50
Ti-HMS	6.52
SBA-15	5.20
SBA-CHX	6.43
NaY Zeolite ¹	7.8
PAC2	9.5
GAC	7.2-8.2
SP ³	6.2

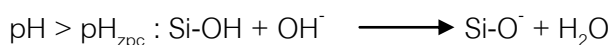
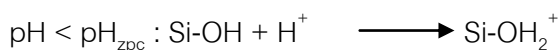
¹ Punyapalakul และคณะ, 2009

² ชูติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551

³ พิษามณูญ์ พัฒรชนม์, 2551

สำหรับตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิดมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวได้แก่หมู่ซิลานอล (Si-OH) เป็นหลัก (ยกเว้นในกรณี Ti-HMS ซึ่งมีองค์ประกอบของ Titanium hexavalent Ti^{6+} อยู่ด้วย) ในช่วงที่มีค่าพีเอชของระบบต่ำกว่า pH_{zpc} ประจุของหมู่ซิลานอลจะรับโปรตอนจากไฮโดรเนียมไอออน (H^+) ในสารละลายทำให้ประจุมีค่าเป็นบวกสูงขึ้น แต่เมื่อค่าพีเอชสูงขึ้นจนมากกว่า pH_{zpc} หมู่ซิลานอลจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ทำให้เกิดการสูญเสียโปรตอนส่งผลให้ประจุบนพื้นผิวมีสัดส่วนสูงขึ้น ปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงประจุบนพื้นผิวของหมู่ซิลานอลแสดงได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

หมู่ซิลานอล



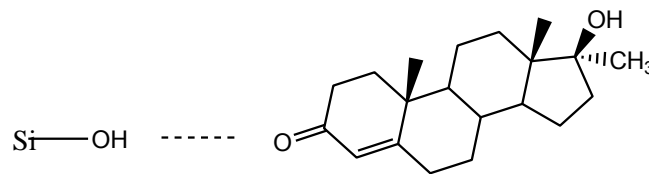
จากปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ทำให้สามารถคาดการณ์ลักษณะปรากฏการณ์การดูดซับของ MT บนตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ (HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX) ได้ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งสามารถแบ่งผลการคาดการณ์ปรากฏการณ์ได้เป็น 3 กรณี ดังนี้

(a) เมื่อ $pH = pH_{zpc}$ ลักษณะของพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับจะเป็นกลาง สามารถดูดซับ MT ได้ด้วยพันธะไฮโดรเจน ซึ่งพันธะไฮโดรเจนเป็นพันธะชนิดคู่ขั้ว-คู่ขั้วพิเศษ ซึ่งเกิดระหว่างอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกเหนี่ยวนำด้วยอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง โดยเกิดกับตัวกลางดูดซับชนิดซิลิเกตที่มีองค์ประกอบของหมู่ซิลานอล

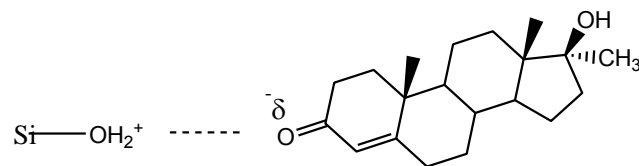
(b) เมื่อ $pH < pH_{zpc}$ ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับเกิดการรับโปรตอน ทำให้พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับแสดงประจุเป็นบวก จึงดูดซับ MT ด้วยแรงอิออน-คู่ขั้ว โดยหมู่ซิลานอลจะรับโปรตอนจนมีสภาพเป็น $Si-OH_2^+$ ส่วนโมเลกุลของ MT เป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว โดย ค่า pK_a ของหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ที่ต่อติดบนโครงสร้าง MT มีค่า $pK_a \approx 10$ (ค่า pK_a ของ MT นั้นไม่ปรากฏ) ดังนั้นในช่วงพีเอชต่ำกว่า 10 โมเลกุลของ MT จึงมีสภาพไม่มีประจุ แต่อย่างไรก็ตาม โมเลกุลของ MT สามารถเกิดสภาพขั้วจากการเบี่ยงเบนอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุล (ไดโพลโมเมนต์) ซึ่งมีขั้วลบ δ^- ที่หมู่คาร์บอนิล ($C=O$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ที่รุนแรงกว่าหมู่ที่เป็นบวก ดังนั้นโมเลกุลของ MT น่าจะหันหมู่คาร์บอนิล ($C=O$) หรือหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) เข้าสู่หมู่ $Si-OH_2^+$ ของพื้นผิว แต่อย่างไรก็ตามพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ $Si-OH$ และ MT น่าจะยังคงมีอยู่ด้วยเช่นกัน

(c) เมื่อ $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับเกิดการสูญเสียโปรตอน ทำให้หมู่ซิลานอลบนพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับแสดงประจุเป็นลบ (Si-O^-) โดยทั่วไปนอกจากพันธะไฮโดรเจนแล้วโมเลกุลของ MT น่าจะหันส่วนที่เป็นขั้วบวก ($^+\delta$) (ไดโพลโมเมนต์) เข้าสู่หมู่ Si-O^- ของพื้นผิว แต่อย่างไรก็ตามดังที่กล่าวมาแล้วส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นขั้วลบ ($^-\delta$) ของ MT มีความแรงของสภาพขั้วสูงกว่ามาก ดังนั้นอาจเกิดการผลักระหว่างประจุลบของพื้นผิวและไดโพลโมเมนต์เป็นขั้วลบ ($^-\delta$) ของ MT เช่นเดียวกัน ส่งผลให้ที่ $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ นั้นเกิดประสิทธิภาพในการดูดซับน้อยลงได้เช่นกัน

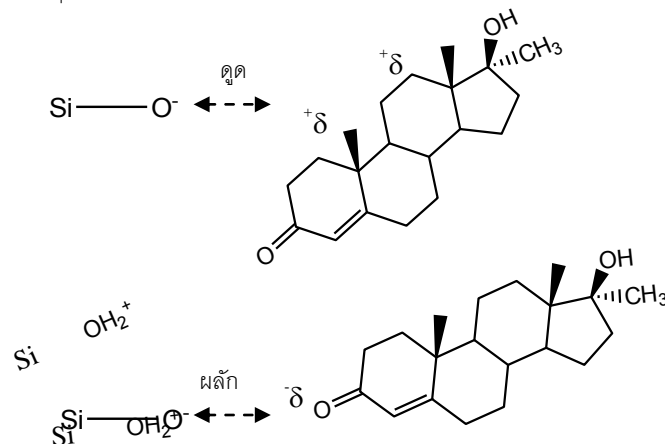
$\text{pH} = \text{pH}_{\text{zpc}}$ (a)



$\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ (b)



$\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ (c)



รูปที่ 4.7 ผลของ pH_{zpc} ที่มีผลต่อการดูดซับ MT ที่ pH ต่างๆ

จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ขนาดของรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (mm ³ /g)	pH _{zpc}	หมู่ฟังก์ชัน	ความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ
HMS	1045	4.12	1076	5.50	หมู่ซิลานอล	ชอบน้ำ
Ti-HMS	992.50	3.76	932.2	6.52	Ti+ ลิวอิสแอซิด หมู่ซิลานอล	ชอบน้ำ
SBA-15	552	5.79	800	5.20	หมู่ซิลานอล	ชอบน้ำ
SBA-CHX	426.36	19.86	2117	6.43	หมู่ซิลานอล	ชอบน้ำ
NaY	653 ¹	0.74 ¹	326 ¹	7.8 ¹	Na ⁺ ลิวอิสแอซิด หมู่ซิลานอล	ชอบน้ำ
PAC	980 ²	1.90 ²	276 ²	9.5 ²	คาร์บอนิล, ฟีนิล และอื่นๆ	ไม่ชอบน้ำ
GAC	839	2.73	230-344	7.2-8.2	คาร์บอนิล, ฟีนิล และอื่นๆ	ไม่ชอบน้ำ
SP ³	58.01	ขนาดอนุภาค (nm) 428	-	6.2	หมู่ซิลานอล	ชอบน้ำ

¹ Punyapalakul และคณะ, 2009

² ชูติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551

³ พิชามญชุ์ พัฒรชนม์, 2551

จากผลการศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของตัวกลางดูดซับพบว่า พอร์สซิลิเกตที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีหมู่ซิลานอลเป็นองค์ประกอบ มีคุณสมบัติชอบน้ำ ยกเว้น PAC และ GAC ที่ไม่ชอบน้ำ เมื่อพิจารณาถึงลักษณะรูพรุนพบว่า ขนาดรูพรุน $\text{NaY} < \text{PAC} < \text{GAC} < \text{Ti-HMS} < \text{HMS} < \text{SBA-15} \ll \text{SBA-CHX}$ ซึ่งจะสังเกตได้ว่า NaY มีขนาดรูพรุนที่เล็กที่สุด และมีขนาดเล็กกว่าขนาดของโมเลกุล MT ซึ่งเป็นไปได้ว่า NaY มีโอกาสที่จะไม่ดูดซับ MT ส่วน SBA-CHX นั้นมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ที่สุด และมีขนาดที่ใหญ่กว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ และใหญ่กว่าโมเลกุลของ MT มาก ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า SBA-CHX อาจมีความสามารถในการดูดซับ MT มากที่สุด เนื่องจากการแพร่เข้าสู่รูพรุนนั้นสามารถเกิดได้ง่ายกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ

4.2 การย่อยสลาย 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่พีเอช 5 7 และ 9

ศึกษาย่อยสลาย 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการย่อยสลาย MT ด้วยแสงธรรมชาติ (Photodegradation) ที่พีเอชเท่ากับ 5 7 และ 9 โดยทำการทดลองแบบที่ละเทโดยปราศจากตัวกลางดูดซับที่ความเข้มข้น 75 100 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ควบคุมค่าพีเอชของสารละลาย MT ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร เขย่าที่ความเร็วรอบ 220 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง หลังจาก 24 ชั่วโมง พบว่า ความเข้มข้นของ MT ไม่มีการลดลงแต่อย่างใด ดังภาคผนวกที่ ค.2 จึงสรุปได้ว่า MT ไม่เกิดการย่อยสลายในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการย่อยสลายด้วยแสงธรรมชาติ

4.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

4.3.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่ความเข้มข้นต่ำ

ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับประเภทมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ เทียบกับ PAC และ GAC โดยทำการทดลองแบบที่ละเท ที่ความเข้มข้น MT เริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร แปรค่าเวลาที่ใช้ในการดูดซับตั้งแต่ 0 ถึง 24 ชั่วโมง และใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อปริมาตรสารละลาย MT เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ควบคุมพีเอชของสารละลายให้คงที่เท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ที่ความแรงประจุ (ionic strength) 0.01 โมลต่อลิตร

เขย่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วรอบ 220 รอบต่อนาทีจนเข้าสู่สภาวะสมดุล ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8

จากรูปที่ 4.8 พบว่า NaY ไม่เกิดการดูดซับ MT ตลอดระยะเวลาในการทดลอง ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่โมเลกุลของ MT ไม่สามารถเข้าสู่รูพรุนภายในของ NaY ได้ (ดังสมมุติฐานที่กล่าวมาแล้วข้างต้น) ดังนั้นการดูดซับ MT สามารถเกิดขึ้นได้เฉพาะบริเวณพื้นผิวภายนอก ซึ่งในการทดลองนี้ได้ดำเนินการภายใต้ความเข้มข้นต่ำ ดังนั้นแรงขับเคลื่อนการดูดซับ (ความเข้มข้นของ MT ในสารละลาย) น่าจะยังมีไม่มากพอทำให้ไม่สามารถตรวจวัดการดูดซับได้อย่างเด่นชัด

ส่วนตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด (HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX) สามารถดูดซับ MT ได้อย่างรวดเร็วในช่วงเวลาเริ่มต้น (เร็วกว่า 10 นาที) แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อระยะเวลาผ่านไป เกิดการคายซับของ MT ที่ถูกดูดซับไปออกมาจนกระทั่งเข้าสู่สมดุล ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจเกิดได้จากสมมุติฐานที่ว่า การดูดซับของ MT ภายในรูพรุนเกิดขึ้นด้วยพันธะที่ไม่แข็งแรง ซึ่งอาจสลายได้ง่ายทำให้เกิดการคายซับ MT ที่ถูกดูดซับแล้วออกมาได้เมื่อเวลาผ่านไป นอกจากนี้ปรากฏการณ์ดังกล่าวยังอาจเกิดจากการที่ MT สามารถเกิดพันธะกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวภายในตัวกลางดูดซับได้อย่างจำกัด ทำให้ MT ที่ไม่สามารถสร้างพันธะได้เกิดการหลุดออกจากรูพรุนเมื่อเวลาผ่านไปเข้าสู่สมดุล

สำหรับ PAC และ GAC นั้น พบว่าการดูดซับ MT เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพดีเกินกว่าที่จะทำการตรวจสอบได้ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์จนผลศาสตร์ได้ สำหรับตัวกลางดูดซับชนิด SP ไม่พบการดูดซับตลอดระยะเวลาที่ทำการทดลอง (เช่นเดียวกับ NaY) ซึ่งน่าจะมีสาเหตุเนื่องจากความเข้มข้นที่เป็นแรงขับเคลื่อนในการดูดซับยังไม่มากเพียงพอในการที่ทำให้เกิดการดูดซับบริเวณพื้นผิวนูนภาค (ไม่มีรูพรุน)

นอกจากนี้จากรูปที่ 4.8 ได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณ MT ที่เกิดการคายซับออกจากโครงสร้างรูพรุนโดยแสดงในหน่วยความเข้มข้น (ไมโครกรัมต่อลิตร) ดังแสดงในตารางที่ 4.4 จากผลการวิเคราะห์จะพบว่า SBA-15 มีการคายซับของ MT น้อยที่สุด (13.6 มิลลิกรัมต่อลิตร) ส่วน HMS Ti-HMS และ SBA-CHX มีการคายซับของ MT มากกว่าและใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบปริมาณการคายซับกับขนาดของโครงสร้างรูพรุนพบว่า ปริมาณการคายซับ MT ไม่เป็นไปตามลำดับของขนาดรูพรุน (SBA-CHX > SBA-15 > HMS > Ti-HMS) ดังนั้นขนาดของรูพรุนที่ประมาณ 5.8 นาโนเมตร (SBA-15) น่าจะเป็นขนาดที่เหมาะสมกับการเก็บกัก MT ในการทดลองนี้ แต่อย่างไรก็ตาม HMS และ Ti-HMS ซึ่งมีปริมาณการคายซับสูงกว่า SBA-15 ทั้งๆ ที่มีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่า ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวยังไม่เป็นที่เข้าใจชัดเจน ซึ่งอาจเกิดจากปริมาณ

ความหนาแน่นของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวภายในที่ต่างกันหรืออาจเกิดจาก โครงสร้างรูพรุนที่มีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่ง SBA-15 และ SBA-CHX มีโครงสร้างเป็นลักษณะหลอดยาวขดเกี่ยวและซับซ้อน (Prarat และคณะ, 2011) ซึ่งแตกต่างจาก HMS และ Ti-HMS ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเม็ดกลมและสั้น (Punyapalukul และคณะ, 2006) ดังนั้น MT เมื่อแพร่เข้าสู่โครงสร้างรูพรุนภายในของ SBA-15 และ SBA-CHX น่าจะเกิดการคายซับได้ยากกว่ากรณีของ HMS และ Ti-HMS

แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง SBA-15 และ SBA-CHX พบว่าขนาดรูพรุนที่ใหญ่มากของ SBA-CHX (19.86 นาโนเมตร) สามารถส่งเสริมให้การคายซับของ MT เกิดขึ้นได้ดี ถึงแม้ว่า SBA-CHX จะมีโครงสร้างรูพรุนที่ซับซ้อนก็ตาม

ตารางที่ 4.4 ปริมาณการคายซับของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร

ตัวกลางดูดซับ	ปริมาณการคายซับ (ไมโครกรัมต่อลิตร)
HMS	39.24
Ti-HMS	32.64
SBA-15	13.64
SBA-CHX	33.14

จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองพบว่าข้อมูลที่ได้ อาจไม่สามารถนำมาประยุกต์เข้ากับสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อศึกษาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา เช่น สมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (สมการ 4.1) และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (สมการ 4.2) เนื่องจากสาเหตุ 2 ประการ ได้แก่

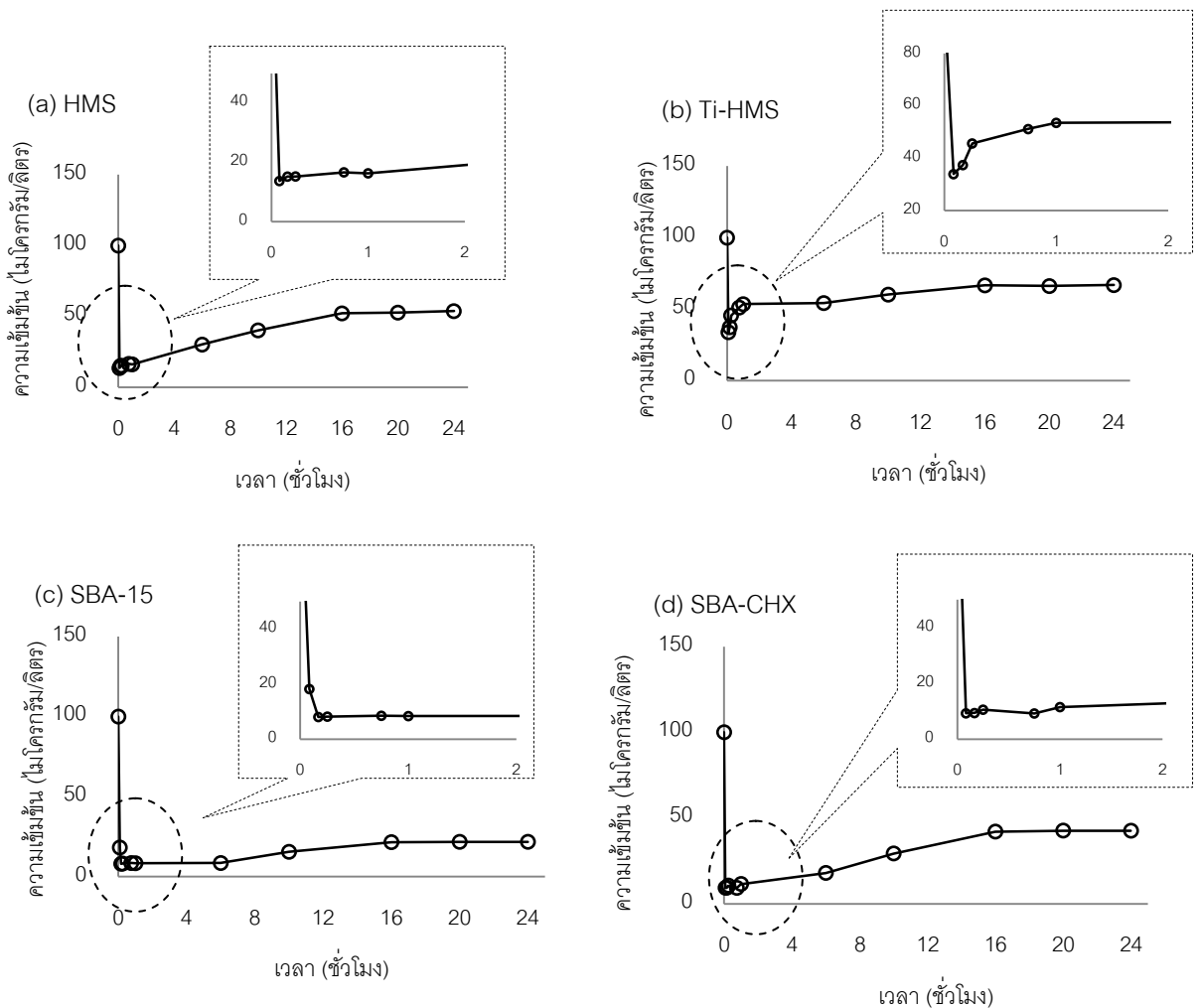
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4.2)$$

1) ปฏิกริยาการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ไม่สามารถเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้น MT คงเหลือได้ในเวลาเริ่มต้น ทำให้ขาดข้อมูลในช่วงการลดลงของความเข้มข้น MT

2) ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิดเกิดการคายซับของ MT ทำให้ความเข้มข้นของ MT มีการเพิ่มขึ้นระหว่างระยะเวลาในการทำการทดลอง

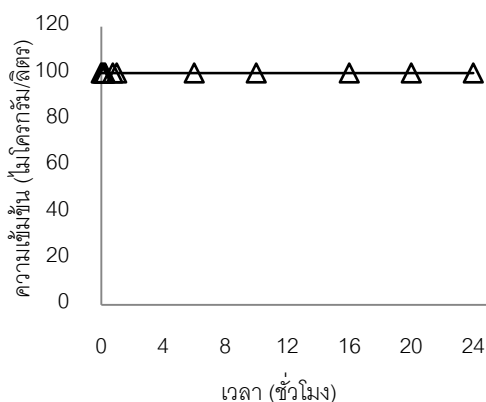
แต่อย่างไรก็ตามได้นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์โดยอาศัยสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน พบว่าค่า k_2 จากสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนที่คำนวณได้มีค่าติดลบ ถึงแม้ว่าค่า q_e ที่ได้จากการคำนวณจะสอดคล้องกับ q_e ที่ได้จากการทดลอง และมีค่า R^2 อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ก็ตาม (ดังแสดงในตารางที่ 4.5)



รูปที่ 4.8 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูดซับ

(a) HMS (b) Ti-HMS (c) SAB-15 (d) SBA-CHX และ (e) NaY Zeolite

(pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.8 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูดซับ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 (d) SBA-CHX และ (e) NaY Zeolite (pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส) (ต่อ)

ตาราง 4.5 ค่าตัวแปรจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	$q_{e, \text{exp}} (\mu\text{g g}^{-1})$	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน		
		$q_{e, \text{cal}} (\mu\text{g g}^{-1})$	$k_2 (\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1})$	R^2
HMS	47.40	47.20	-0.022	0.9926
Ti-HMS	33.39	33.33	-0.039	0.9951
SBA-15	78.29	78.12	-0.034	0.9988
SBA-CHX	57.57	57.47	-0.020	0.9938
NaY Zeolite	-	-	-	-

เนื่องจากไม่สามารถเก็บข้อมูลของการดูดซับมลสารในช่วงแรกได้ จึงทำการทดลองการดูดซับมลสารที่ความเข้มข้นสูง เพื่อเก็บข้อมูลของการดูดซับที่เวลาเริ่มต้น ผลการทดลองเป็นไปตามข้อ 4.3.2

4.3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน ที่ความเข้มข้นสูง

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่ความเข้มข้นต่ำ (100 ไมโครกรัมต่อลิตร) นั้นไม่สามารถที่จะวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ MT ในช่วงแรกได้ เนื่องจากเกิดการดูดซับในช่วงแรกอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถวัดความเข้มข้น MT ได้นอกจากนี้ยังเกิดการคายซับของ MT อีกด้วย ดังนั้นจึงทำการทดลองเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ที่ความเข้มข้นสูง (15 มิลลิกรัมต่อลิตร) เพิ่มเติม เพื่อเก็บข้อมูลของการดูดซับในช่วงแรก โดยการทดลองมีรายละเอียดดังนี้

1) ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MT เท่ากับ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งค่าความเข้มข้นนี้เกินค่าความสามารถของการละลายน้ำของ MT จึงทำการเตรียมสารละลาย MT เข้มข้นด้วยตัวทำละลายเมทานอล เนื่องจาก MT สามารถละลายได้ดีในเมทานอล และเจือจางด้วยน้ำ DI ก่อนทำการทดลอง

2) ในการทดลองนี้ได้ใช้ตัวกลางดูดซับทุกประเภทที่ทำการศึกษได้แก่ HMS Ti-HMS SBA-15 SBA-CHX NaY PAC GAC และ SP

3) อัตราส่วนตัวกลางดูดซับต่อปริมาตร MT ที่ใช้มีอัตราเท่ากันกับการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นต่ำ คือ 1 กรัมต่อลิตร ยกเว้นตัวกลางดูดซับชนิด PAC กับ GAC ที่ใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อปริมาตร MT เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร เนื่องจาก PAC และ GAC มีอัตราการดูดซับที่เร็วและมีประสิทธิภาพสูง จึงทำการลดปริมาณของตัวกลางดูดซับที่ใช้ลง เพื่อที่จะสามารถเก็บข้อมูลในช่วงแรกได้ ปริมาณของ SP ที่ใช้เท่ากับ 3 กรัมต่อลิตร เนื่องจากความไม่บริสุทธิ์ของโครงสร้าง SP จึงมีความจำเป็นที่ต้องใช้ตัวกลางดูดซับมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ เพราะหากได้ปริมาณอัตราส่วนที่เท่ากันกับตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ SP จะไม่สามารถเห็นความแตกต่างของความเข้มข้น MT ที่ลดลงจากการดูดซับ

4) ทำการทดลองเช่นเดียวกับการทดลองจลนพลศาสตร์ที่ความเข้มข้นต่ำโดยควบคุมพีเอชสารละลายให้เท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟสบัฟเฟอร์ เขยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วรอบ 220 รอบต่อนาทีจนเข้าสู่สภาวะสมดุล

ผลการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตรเป็นไปตามรูปที่ 4.9 พบว่า ตัวกลางดูดซับชนิด HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ และเกิดการคายซับจนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง ซึ่งลักษณะของการดูดซับเหมือนกันกับการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นต่ำ แสดงว่าการดูดซับ MT

ด้วยตัวกลางดูดซับประเภทพอร์ซซีลีเกตนั้นเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ และเกิดการคายซับจนเข้าสู่สมดุล ปริมาณของการคายซับเป็นไปตามตารางที่ 4.6

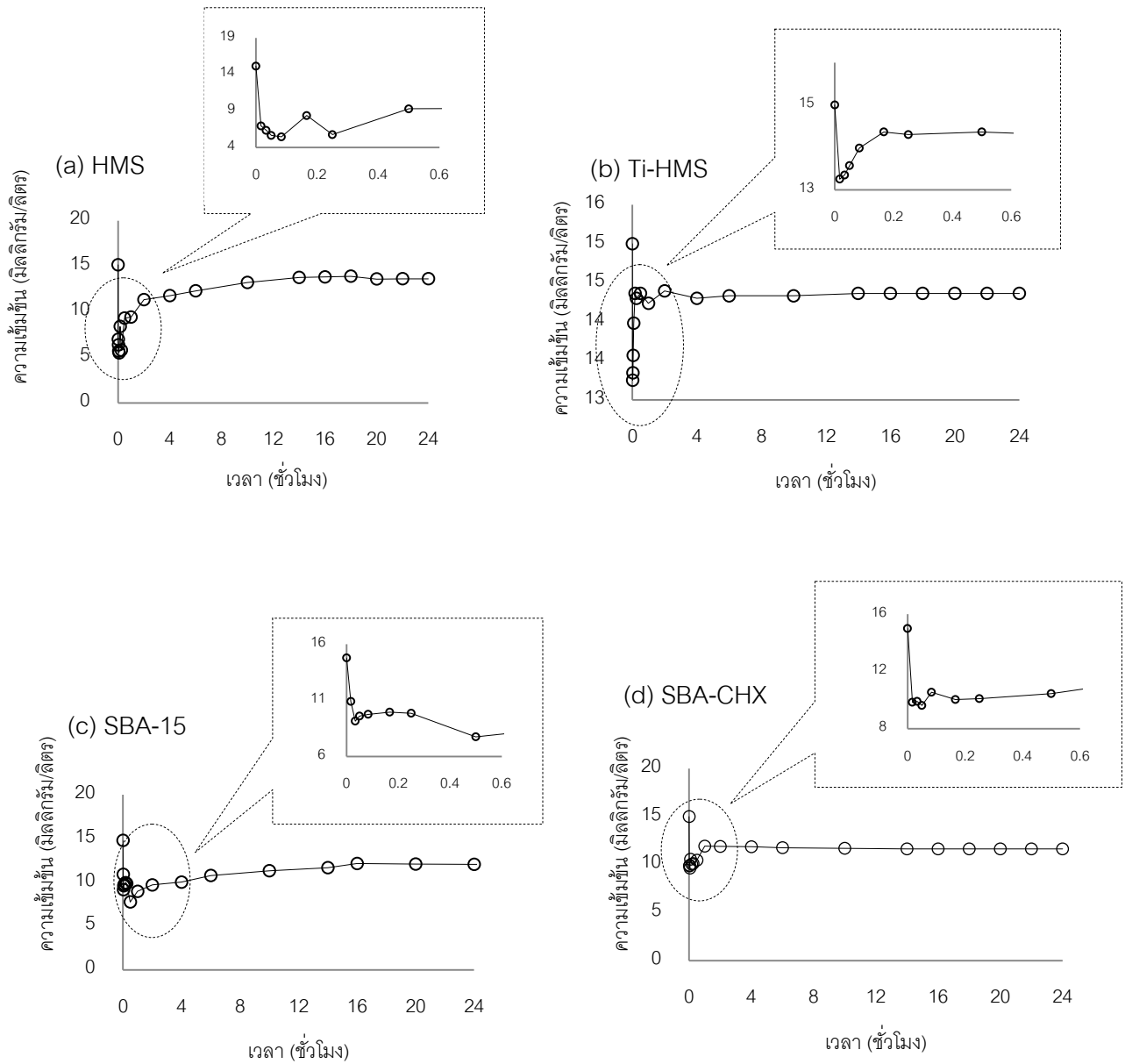
จากตารางที่ 4.6 พบว่าตัวกลางดูดซับชนิด HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX เกิดการคายซับเท่ากับ 8.14 4.29 2.08 และ 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ จากผลการทดลองที่ได้รับสอดคล้องกับการทดลองจนผลศาสตร์ที่ความเข้มข้นต่ำ การคายซับที่เกิดขึ้นในกรณีความเข้มข้นสูงมีลักษณะคล้ายคลึงกับกรณีความเข้มข้นต่ำ ได้แก่ ตัวกลางดูดซับชนิด HMS (HMS และ Ti-HMS) มีปริมาณการคายซับมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิด SBA (SBA-15 และ SBA-CHX) ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากโครงสร้างรูพรุนแบบหลอดของ SBA-15 และ SBA-CHX ซึ่งเพิ่มความซับซ้อนในการดูดซับมากกว่าในกรณี HMS และ Ti-HMS แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณการคายซับระหว่าง SBA-15 และ SBA-CHX พบว่ามีปริมาณการคายซับใกล้เคียงกัน ถึงแม้ว่าขนาดของรูพรุนของ SBA-15 มีขนาดเล็กกว่า SBA-CHX ถึง 3 เท่า ซึ่งอาจเกิดจากความเข้มข้นของ MT ในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงส่งผลทำให้การคายซับของ SBA-CHX เกิดขึ้นได้น้อยลงเมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีความเข้มข้นต่ำ

ตารางที่ 4.6 ปริมาณการคายซับของ 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตัวกลางดูดซับ	ปริมาณการคายซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
HMS	8.14
Ti-HMS	4.29
SBA-15	2.08
SBA-CHX	2
NaY Zeolite	-
SP	-
PAC	-
GAC	-

ตัวกลางดูดซับชนิด NaY และ SP มีการดูดซับ MT เพียงเล็กน้อย การดูดซับของ NaY นั้นเกิดการคายซับเพียงเล็กน้อย แต่ SP ไม่เกิดการคายซับแต่อย่างใด ซึ่งน่าจะเป็นไปตามสมมุติฐานเบื้องต้น เนื่องจาก MT ไม่สามารถเข้าสู่พื้นที่ผิวภายในของ NaY และเช่นเดียวกันสำหรับ SP ซึ่งเป็นตัวกลางดูดซับที่ไม่มีรูพรุน ทำให้ไม่เกิดการแพร่เข้าสู่รูพรุน การดูดซับทั้งหมดเกิดขึ้นที่พื้นผิวอนุภาค ซึ่งจะเห็นได้ว่า MT ที่ถูกดูดซับโดยหมู่ซิลานอล (Si-OH) ไม่เกิดการคายซับออกมาอย่างมีนัยสำคัญ (ตั้งข้อมูลจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ของ SP) ดังนั้นข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับสมมุติฐานที่ว่า การคายซับของ MT น่าจะมีส่วนเกี่ยวข้องกับโครงสร้างรูพรุนเป็นหลัก

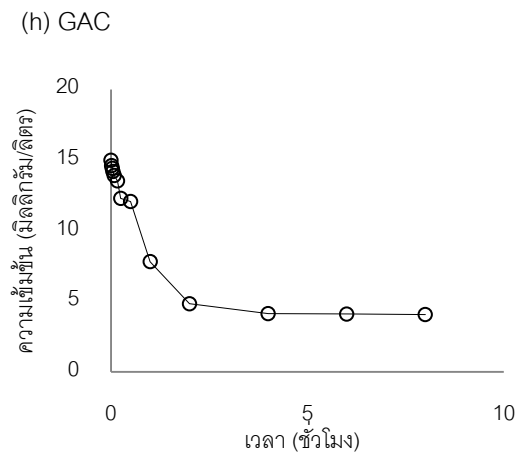
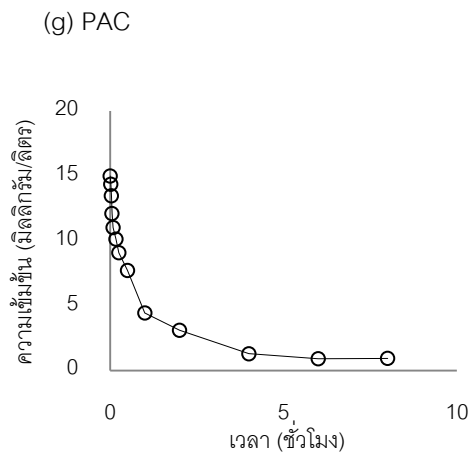
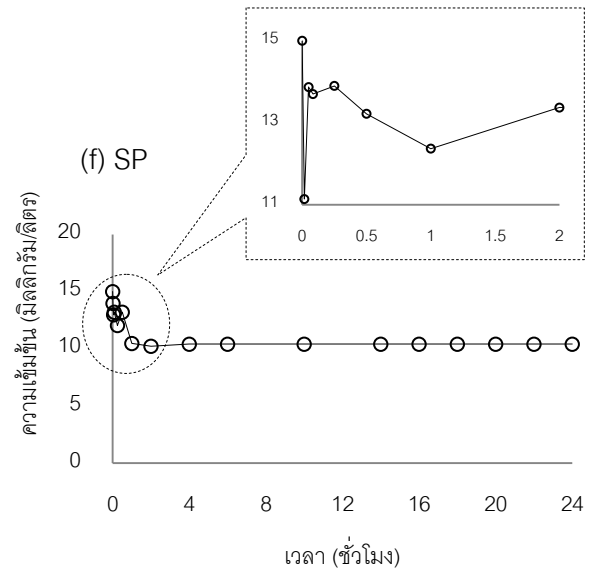
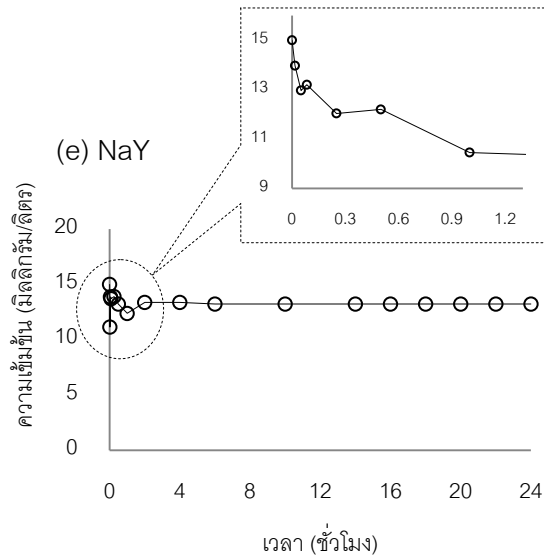
แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ของ PAC และ GAC พบว่า ตัวกลางดูดซับ 2 ชนิดนี้สามารถดูดซับ MT ได้อย่างรวดเร็วและไม่เกิดการคายซับใดๆ ถึงแม้ว่าตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิดต่างมีโครงสร้างรูพรุน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงขนาดรูพรุนที่มีขนาดเล็กของ GAC และ PAC (2.8 และ 1.9 ตามลำดับ) อาจมองได้ว่าการคายซับสามารถเกิดขึ้นได้ยาก ประกอบกับพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ (ทั้งชนิดผงและเกร็ด) มีหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายสามารถเกิดพันธะได้มากมายและมีความแรงสูง ทำให้ไม่พบการคายซับออกจากโครงสร้างรูพรุนของ PAC และ GAC อย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร บนตัวกลางดูดซับ

(a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 (d) SBA-CHX (e) NaY Zeolite (f) SP และ (g) PAC (f) GAC

(pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.9 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร บนตัวกลางดูดซับ

(a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 (d) SBA-CHX (e) NaY Zeolite (f) SP และ (g) PAC (f) GAC

(pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส) (ต่อ)

จากการคำนวณสมการทางคณิตศาสตร์พบว่า จลนพลศาสตร์ของการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นสูง พบว่าการดูดซับ MT ไม่เป็นไปตามสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน จากตาราง 4.7 ค่า k_2 จากสมการที่คำนวณจากตัวกลางดูดซับที่มีโครงสร้างรูพรุน HMS Ti-HMS และ SBA-15 นั้นยังคงแสดงค่าลบ เนื่องจากอัตราการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ มีอัตราการดูดซับช่วงแรกอย่างรวดเร็ว จากนั้นจึงเกิดการคายซับ ทำให้ไม่สามารถใช้สมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนในการอธิบายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับได้

ในกรณีของ SBA-CHX พบว่าสามารถคำนวณค่า k_2 จากสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนได้เป็นค่าบวก ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากปริมาณการคายซับที่น้อย ส่วนตัวกลางดูดซับอื่นๆ ได้แก่ PAC GAC NaY และ SP สามารถทำการวิเคราะห์ตามสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนได้ และพบความสัมพันธ์กับสมการดังกล่าวค่อนข้างสูง (จากค่า R^2)

ตาราง 4.7 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	$q_{e, \text{exp}} (\mu\text{g g}^{-1})$	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เทียม		
		$q_{e, \text{cal}} (\mu\text{g g}^{-1})$	$k_2 (\text{g } \mu\text{g}^{-1}\text{h}^{-1})$	R^2
HMS	1.53	1.43	-0.62	0.9772
Ti-HMS	0.64	0.63	-10.30	0.9997
SBA-15	2.72	2.71	-0.35	0.9959
SBA-CHX	3.37	3.37	4.36	0.9989
NaY	1.78	1.78	7.37	0.9998
SP	1.53	1.54	2.678	0.9996
PAC	140.62	147.06	0.011	0.9977
GAC	109.16	121.95	0.005	0.9790

จากการทดลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นต่ำและความเข้มข้นสูงของตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ที่มีรูพรุนทั้ง 4 ชนิด (HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX) นั้นไม่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน และอันดับที่ 2 เสมือนเพราะ

เนื่องมาจากการดูดซับอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของการดูดซับจนทำให้ไม่สามารถเก็บข้อมูลความเข้มข้นในช่วงเริ่มต้นได้ และการเกิดการคายซับออกจากรูพรุนของ MT

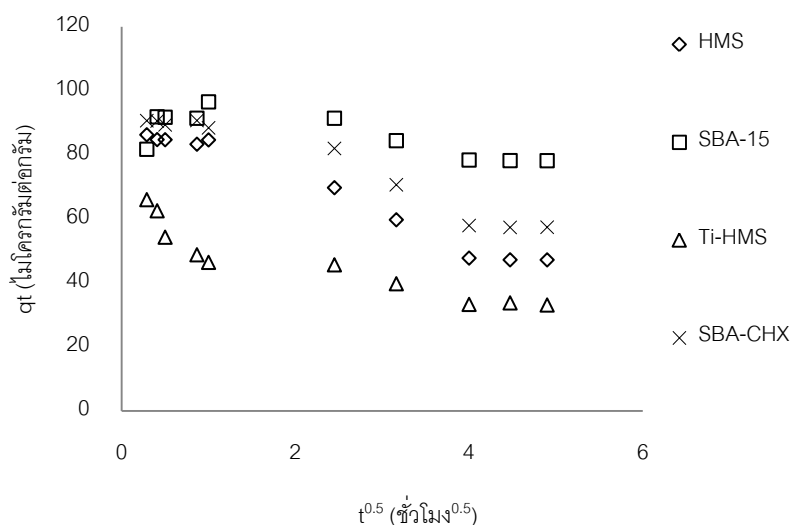
แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาวรรณกรรมพบว่าตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิดสามารถดูดซับมลสารอื่นๆ ได้โดยไม่พบการคายซับในการการศึกษาจลนพลศาสตร์ (Prarat และคณะ, 2011, Punyapalakul และคณะ, 2006) ดังนั้นความแข็งแรงของพันธะระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวและโมเลกุลของมลสารน่าจะเป็นปัจจัยที่สำคัญเกี่ยวกับการคายซับของเช่นเดียวกัน

4.4 กลไกการแพร่ภายในอนุภาค

จากข้อมูลการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ทั้งความเข้มข้นต่ำและความเข้มข้นสูง ได้ทำการศึกษากลไกการแพร่ภายในอนุภาค (ในกรณีนี้อาจเป็นการแพร่ออกจากรูพรุน) ด้วยแบบจำลองการแพร่ภายในอนุภาคที่ถูกพัฒนาโดย Weber and Morris เพื่อศึกษาอัตราการแพร่ของ MT ออกจากรูพรุน (ในกรณี HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX) ส่วนในกรณีของตัวกลางดูดซับที่เหลือ (NaY PAC GAC และ SP) นั้น การใช้แบบจำลองการแพร่ของ Weber and Morris สามารถอธิบายเปรียบเทียบอัตราการแพร่ภายนอกและการแพร่ผ่านรูพรุนภายในได้ รูปที่ 4.10 และ 4.11 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง q_t กับ $t^{0.5}$ ดังแบบจำลองของ Weber and Morris

ดังแสดงในรูปที่ 4.10 จากอัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณการดูดซับ (q_t) ต่อ $t^{0.5}$ ของ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ พบว่าตัวกลางดูดซับชนิด HMS และ Ti-HMS มีอัตราการเปลี่ยนแปลง q_t ในช่วงต้นน้อยมาก แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปจึงพบอัตราการลดลงของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ซึ่งน่าจะเกิดจากการคายซับ แต่ในทางตรงกันข้ามข้อมูลของ SBA-15 แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของค่า q_t ในช่วงต้น ซึ่งหมายถึงอัตราการแพร่เข้าสู่รูพรุนที่สูงกว่าอัตราการคายซับออกจากรูพรุน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อระยะเวลาผ่านไปก็ยังคงพบอัตราการเพิ่มขึ้นของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ซึ่งแสดงถึงการคายซับก่อนเข้าสู่สมดุลนั่นเอง

สำหรับในกรณีของ SBA-CHX ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่ที่สุด (19.86 นาโนเมตร) พบว่าในช่วงแรกอัตราการลดลงของค่า q_t ต่อ $t^{0.5}$ มีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของรูพรุนที่ใหญ่และเอื้อต่อการคายซับได้มากกว่า SBA-15 และหลังจากนั้นอัตราการลดลงของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ในช่วงหลังนั้นไม่พบความแตกต่างจากตัวกลางดูดซับอื่นๆ อย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.10 กลไกการแพร่ภายในอนุภาคของตัวกลางดูดซับซีลีเกตชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร

การศึกษาข้อมูลจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ตามแบบจำลองการแพร่ของ Weber and Morris ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตรบนตัวกลางดูดซับชนิด HMS Ti-HMS SBA-15 SBA-CHX NaY SP PAC และ GAC แสดงดังรูปที่ 4.11 (a) – (e)

อัตราการเปลี่ยนแปลงลดลงของ q_t ในกรณีของ HMS (รูปที่ 4.11(a)) ในช่วงเริ่มต้นยังไม่เด่นชัด แต่พบการลดลงของ q_t อย่างเด่นชัดเมื่อเวลาผ่านไป สำหรับ Ti-HMS และ SBA-15 (รูปที่ 4.11(b), (c)) นั้นในช่วงเวลาเริ่มต้นพบการเพิ่มขึ้นของ q_t อย่างชัดเจนซึ่งน่าจะเกิดจากการแพร่เข้าสู่โครงสร้างภายในมีมากกว่าอัตราการคายซับออกสู่ภายนอกของรูพรุน และเช่นเดียวกันเมื่อระยะเวลาผ่านไปพบการลดลงของ q_t เช่นเดียวกับการศึกษาในความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำ

สำหรับ SBA-CHX (รูปที่ 4.11(d)) นั้นแตกต่างจากตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 3 ชนิดที่ผ่านมา เนื่องจากพบการลดลงของ q_t อย่างรวดเร็วในช่วงต้นของการดูดซับ ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการแพร่ผ่านรูพรุนภายในที่รวดเร็วมากจนไม่สามารถเก็บข้อมูลได้ และตามด้วยการคายซับออกสู่รูพรุนภายนอกอย่างรวดเร็วในช่วงต้นของการดูดซับ ทำให้ q_t ลดลงอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้เมื่อเวลาผ่านไปกลับไม่พบการเปลี่ยนแปลงของ q_t อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดรูพรุนที่ใหญ่อาจทำให้เกิดการแพร่ทั้งเข้าสู่และออกจากรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว

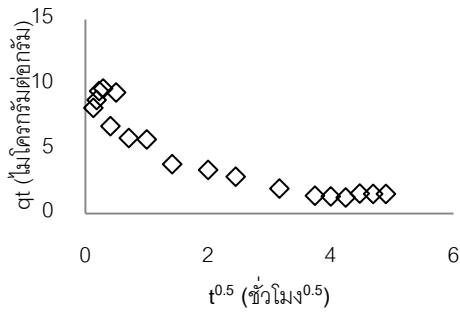
ในกรณีของ NaY (รูปที่ 4.11(e)) พบว่าในช่วงต้นข้อมูลที่ทำกรพหุตามแบบจำลองการแพร่ของ Weber and Morris มีความไม่ชัดเจนในทิศทางการลดหรือเพิ่มของ q_t ต่อเวลา

ทำให้ไม่สามารถเปรียบเทียบอัตราการแพร่เข้าและออกจากรูพรุนได้ แต่อย่างไรก็ตามจากลักษณะสมบัติทางกายภาพของ NaY พบว่าการแพร่เข้าและออกจากรูพรุนน่าจะเกิดขึ้นได้ยากเนื่องจากขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่าขนาดโมเลกุลของ MT ดังนั้นอัตราการเปลี่ยนแปลงของ q_t นั้น น่าจะเกิดจากการการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มภายนอกของรูพรุนของ NaY เท่านั้น เช่นเดียวกับ SP (รูปที่ 4.11(f)) เนื่องจาก SP ไม่มีโครงสร้างรูพรุนทำให้อัตราการดูดซับที่เพิ่มขึ้นต่อ $t^{0.5}$ น่าจะเกิดจากการการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอนุภาค SP ไว้

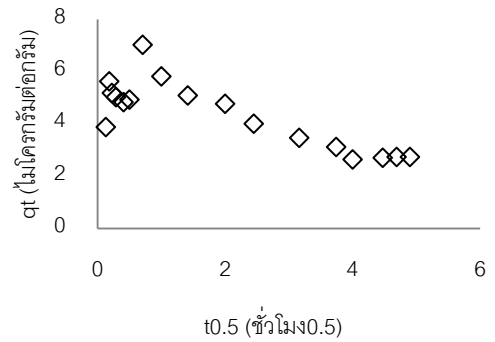
สำหรับตัวกลางดูดซับชนิด PAC และ GAC ซึ่งมีโครงสร้างรูพรุนแตกต่างกันเนื่องจากขนาดอนุภาคที่ต่างกัน โดยทั่วไป GAC มักมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ทำให้การเข้าถึงพื้นที่ภายในทำได้ยากมากกว่า PAC ดังนั้นอัตราการแพร่ผ่านรูพรุน (Intraparticle diffusion) ของ GAC ย่อมช้ากว่า PAC นอกจากนี้ ด้วยขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า (GAC) มักทำให้การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มภายนอก (Film diffusion) เกิดขึ้นได้ช้ากว่าเนื่องจากความหนาของชั้นฟิล์มน้ำที่ห่อหุ้มตัวกลางดูดซับที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าย่อมบางกว่าตัวกลางดูดซับที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า

จากผลการทดลองในช่วงต้น (ก่อนเข้าสู่สมดุล) ของการดูดซับพบว่าทั้ง PAC และ GAC (รูปที่ 4.11(g), (h)) มีความชันระหว่าง q_t ต่อ $t^{0.5}$ 2 ชั้น ซึ่งสังเกตได้ชัดเจนในกรณีของ GAC ส่วนกรณีของ PAC นั้นค่อนข้างสังเกตได้ยากเนื่องจากความชันในช่วงแรกมีช่วงเวลาดั้งเดิม แต่อย่างไรก็ตาม อัตราการเพิ่มขึ้นของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ในชั้นที่ 2 มีค่าสูงกว่าชั้นที่ 1 (ทั้ง PAC และ GAC) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราการแพร่ผ่านรูพรุนเป็นปัจจัยหลักในการกำหนดอัตราการดูดซับของระบบ และเนื่องจากมี 2 ชั้นของอัตราการเพิ่มขึ้นของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างรูพรุนของ ทั้ง PAC และ GAC มีขนาดรูพรุนที่ไม่เป็นเอกรูป มีขนาดหลากหลายทำให้การแพร่ผ่านรูพรุนเกิดอัตราที่แตกต่างกัน

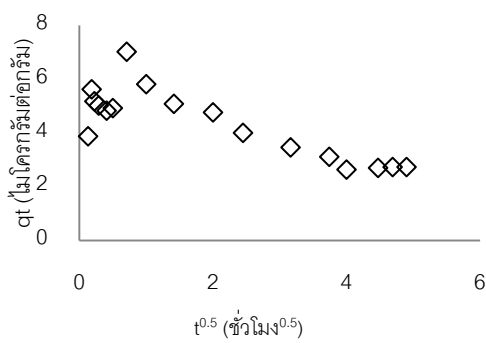
(a) HMS



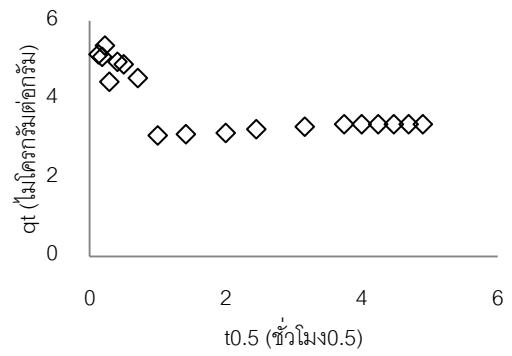
(b) Ti-HMS



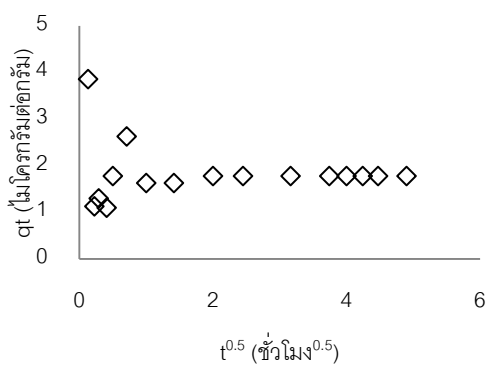
(c) SBA-15



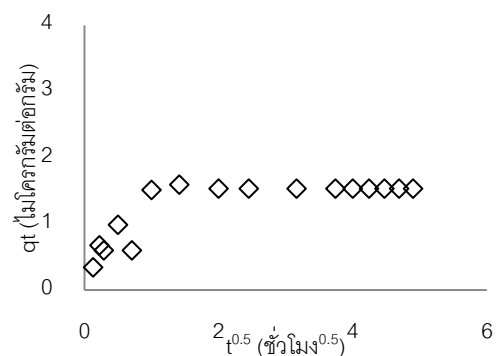
(d) SBA-CHX



(e) NaY Zeolite

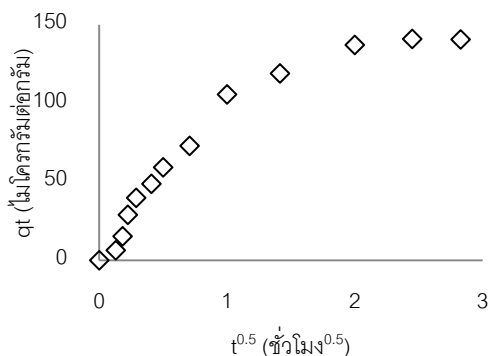


(f) SP

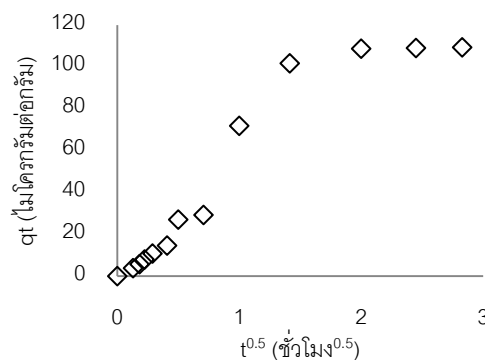


รูปที่ 4.11 กลไกการแพร่ภายในอนุภาคของตัวกลางดูดซับซีลีเกตชนิดต่างๆ
ที่ดูดซับ MT ความเข้มข้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร

(g) PAC



(h) GAC



รูปที่ 4.11 (ต่อ) กลไกการแพร่ภายในอนุภาคของตัวกลางดูดซับซิลิเกตชนิดต่างๆ
ที่ดูดซับ MT ความเข้มข้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร

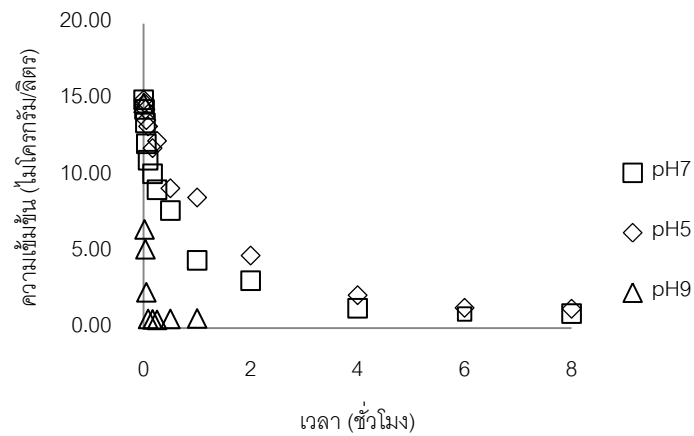
4.5 ผลของพีเอชที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน บนตัวกลางดูดซับ PAC และ GAC

เนื่องจากตัวกลางดูดซับชนิด PAC และ GAC มีค่า pH_{zpc} ที่ 9.5 และประมาณ 7.5 ตามลำดับ ซึ่งการแปรเปลี่ยนค่าพีเอชส่งผลต่อความเป็นประจุของพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ และอาจมีผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับประเภท PAC และ GAC ได้ เนื่องจากแรงผลักและแรงดึงดูดอันอาจเกิดจากขั้วไดโพลโมเมนต์ของ MT และประจุของพื้นผิวของ PAC และ GAC เอง ดังนั้นจึงทำการทดลองศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 15 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราส่วนของตัวกลางดูดซับต่อสารละลาย MT เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร โดยแปลงค่าพีเอชเท่ากับ 5.7 และ 9 ควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาเป็นไปดังรูปที่ 4.12

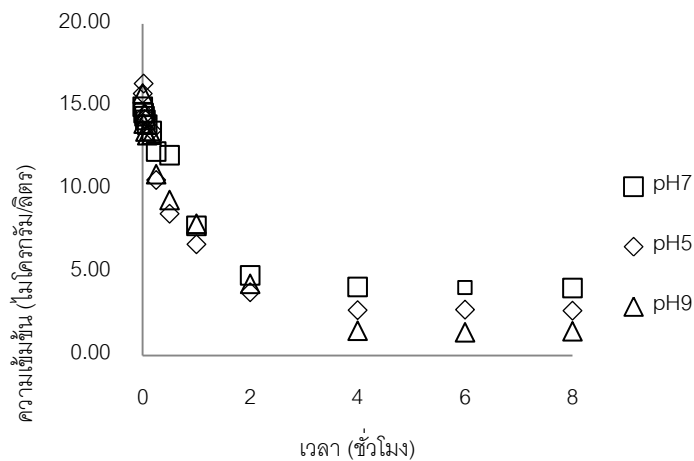
จากรูปที่ 4.12 (a) พบว่าอัตราการดูดซับ MT ของ PAC มีค่าสูงขึ้น (เร็วขึ้น) เมื่อค่าพีเอชมีค่าสูงขึ้น โดยที่ค่าพีเอช 9 พบว่าความเข้มข้นของ MT ลดลงจนไม่สามารถวัดได้ก่อนที่จะเข้าสู่สมดุลการดูดซับ ดังนั้นการดูดซับ MT โดย PAC มีแนวโน้มที่จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อพื้นผิวตัวกลางดูดซับมีสภาพเป็นประจุบวกลดลง (พีเอชเพิ่มขึ้น) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้สูงที่ปรากฏการณ์การดูดซับ MT บน PAC จะเกี่ยวข้องกับส่วนที่มีสภาพขั้วไดโพลโมเมนต์เป็นบวกของ MT ซึ่งเป็นส่วนที่มีความไม่ชอบน้ำสูงด้วยกัน (หมู่เบนซีน)

แต่ในทางตรงกันข้ามจากรูปที่ 4.12 (b) จลนพลศาสตร์การดูดซับของ GAC ไม่พบความแตกต่างของอัตราการดูดซับต่อเวลาเมื่อแปรเปลี่ยนค่าพีเอชของระบบดูดซับ ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากการแพร่เข้าสู่รูพรุนที่มีโครงสร้างซับซ้อนจนไม่สามารถระบุผลกระทบของประจุบนพื้นผิวได้อย่างชัดเจน

(a) PAC



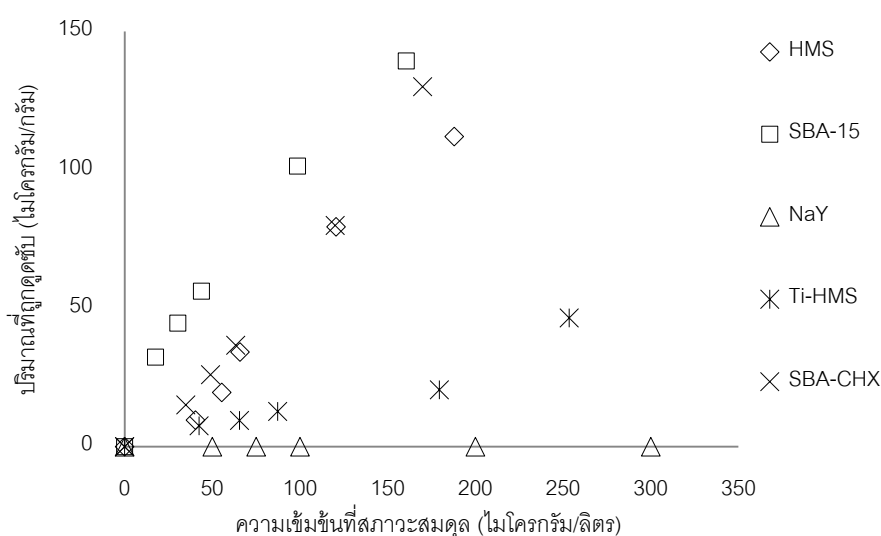
(b) GAC



รูปที่ 4.12 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT (a) PAC และ (b) GAC
(ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

4.6 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ

ศึกษาความสามารถในการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับประเภทซิลิกาเตตระไฮดรอกไซด์ต่างๆ โดยผ่านความสัมพันธ์เชิงไอโซเทอม โดยทำการทดลองดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 50 75 100 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ คุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองไอโซเทอมการดูดซับแสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

(pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

จากการทดลองศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ MT พบว่า SBA-15 > HMS > SBA-CHX > Ti-HMS ตามลำดับ และไม่พบการดูดซับ MT ในกรณี NaY ประสิทธิภาพในการดูดซับ MT ของ SBA-15 (ขนาดรูพรุน 5.79 นาโนเมตร) สูงกว่า HMS และ Ti-HMS (ขนาดรูพรุน 4.12 และ 3.76 ตามลำดับ) เนื่องจากขนาดของรูพรุนของ SBA-15 ใหญ่กว่าจึงทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับมากกว่า แต่เมื่อเทียบกับ SBA-CHX (19.86 นาโนเมตร) ที่มีขนาดของรูพรุนที่มากกว่า SBA-15 SBA-CHX กลับมีประสิทธิภาพในการดูดซับ MT น้อยกว่า SBA-15 เนื่องจากปรากฏการณ์การดูดซับ MT เกิดการคายมวลสารขึ้น จึงทำให้ตัวกลางดูดซับที่มีรูพรุนที่ใหญ่กว่าเกิดการคายซับที่มากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจลนพลศาสตร์ที่แสดงให้เห็นว่า SBA-15 มีปริมาณการคายซับออกสู่ภายนอกรูพรุนต่ำที่สุด นอกจากนี้จากการที่ SBA-15 มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า HMS

และ Ti-HMS และมีโครงสร้างรูพรุนแบบหลอดที่ซับซ้อนกว่าทำให้ SBA-15 มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ

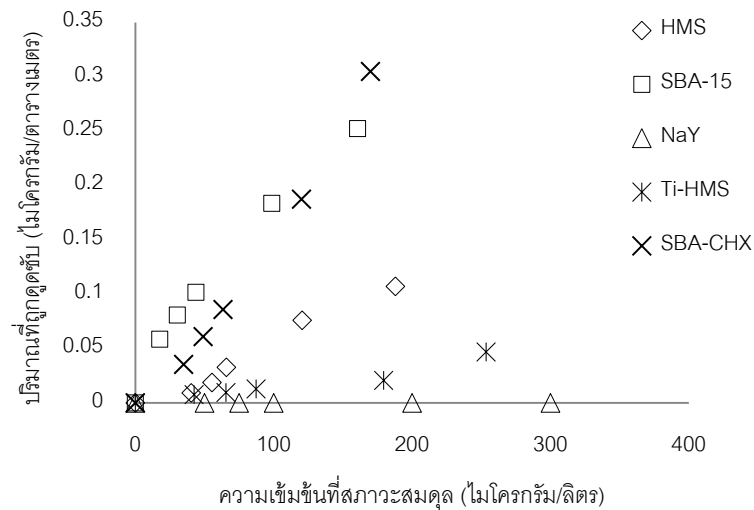
จากรูปที่ 4.13 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น MT ที่สภาวะสมดุล (ไมโครกรัมต่อลิตร) กับปริมาณที่ถูกดูดซับต่อหน่วยพื้นที่ (ไมโครกรัมต่อตารางเมตร) พบว่าเมื่อพิจารณาต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิว ประสิทธิภาพการดูดซับของ SBA-15 และ SBA-CHX นั้น สูงกว่า HMS และ Ti-HMS อย่างชัดเจน ซึ่งการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการดูดซับต่อหน่วยพื้นที่ในกรณีในตัวกลางดูดซับมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่เหมือนกันแต่มีขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน จะทำให้สามารถประเมินประสิทธิภาพการแพร่เข้าสู่พื้นที่ผิวภายในระหว่างมวลสาร (MT) และตัวกลางดูดซับชนิดนั้นๆ ได้ จากรูปที่ 4.14 พบว่า MT สามารถดูดซับบนพื้นที่ผิวภายในรูพรุนของ SBA-15 และ SBA-CHX ได้ดีกว่าในกรณีของ HMS และ Ti-HMS ทั้งๆ ที่ HMS และ Ti-HMS มีพื้นที่ผิวโดยรวมสูงกว่าถึง 1 เท่า ซึ่งอาจเนื่องมาจากขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าส่งผลให้การแพร่เข้าสู่รูพรุนเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า

เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณที่ถูกดูดซับต่อหน่วยพื้นที่ระหว่าง SBA-15 และ SBA-CHX พบว่า ขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าของ SBA-CHX ไม่ได้ส่งผลให้การใช้พื้นที่ผิวภายในตัวกลางดูดซับมีประสิทธิภาพมากขึ้น ในทางตรงกันข้ามกับพบว่า SBA-CHX สามารถใช้พื้นที่ผิวได้อย่างมีประสิทธิภาพน้อยลง ซึ่งอาจเป็นเพราะการคายซับของ MT ที่เกิดขึ้นได้เร็วและมีปริมาณมากในกรณีความเข้มข้นต่ำ

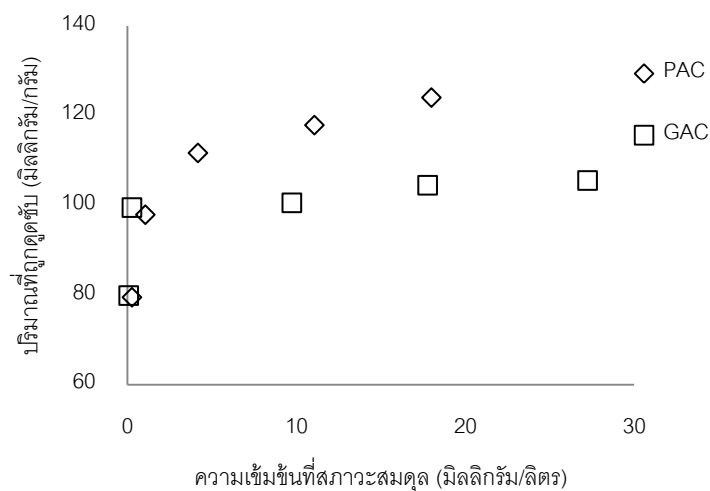
จากการคำนวณด้วยแบบจำลองการดูดซับทางคณิตศาสตร์ 3 สมการ ได้แก่ สมการเส้นตรง สมการแลงเมียร์ และสมการฟรุนด์ลิชด้วยโปรแกรม OriginPro เวอร์ชัน 8.0 พบว่า สมการที่เหมาะสมกับการดูดซับ MT ด้วย HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX คือ สมการฟรุนด์ลิช ซึ่งมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9650 0.9256 0.9995 0.9992 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.8 แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการทดลองกระทำในช่วงความเข้มข้นต่ำดังนั้นสมการไอโซเทอมแบบเส้นตรงยังคงสามารถใช้ทำนายประสิทธิภาพการดูดซับได้ดีเช่นเดียวกัน

นอกจากนี้รูปที่ 4.15 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ MT ของ PAC และ GAC โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูง 30 - 80 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ คุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่า ความสามารถในการดูดซับ MT ของ PAC สูงกว่า GAC เนื่องจาก PAC มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า ทำให้ MT สามารถเข้าถึงพื้นที่รูพรุนภายในได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า

จากการศึกษาสมการทางคณิตศาสตร์ไอโซเทอมการดูดซับพบว่า การดูดซับ MT โดย PAC และ GAC ที่ความเข้มข้นสูงสอดคล้องกับสมการแลงเมียร์ มีค่า R^2 เท่ากับ 0.9854 และ 0.9866 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.7



รูปที่ 4.14 ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงในหน่วยไมโครกรัมต่อตารางเมตร (pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.15 ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิด PAC กับ GAC (pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

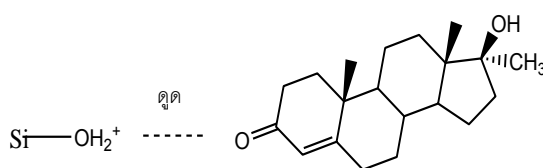
ตาราง 4.8 ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	สมการเส้นตรง		สมการแลงเมียร์			สมการฟรุนด์ลิช		
	K_p	R^2	q_m (ug/g)	K_L (L/ug)	R^2	K_F (ug/g)	n	R^2
HMS	0.5836	0.9522	2.03×10^6	2.88×10^{-7}	0.9402	0.1874	0.8137	0.9650
Ti-HMS	0.1591	0.9209	1.27×10^6	1.26×10^{-7}	0.9012	0.0333	0.77238	0.9256
SBA-15	0.9512	0.9252	278.3904	0.00609	0.9951	4.4206	1.47061	0.9995
SBA-CHX	0.7036	0.9698	3.24×10^6	2.18×10^{-7}	0.9622	0.1487	0.75877	0.9992
NaY	-	-	-	-	-	-	-	-
PAC	2.7216	0.6391	117.65	8.50	0.9854	88.736	7.5585	0.914
GAC	1.072	0.4524	105.26	4.75	0.9866	1.1520	0.5128	0.6903

4.7 การศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

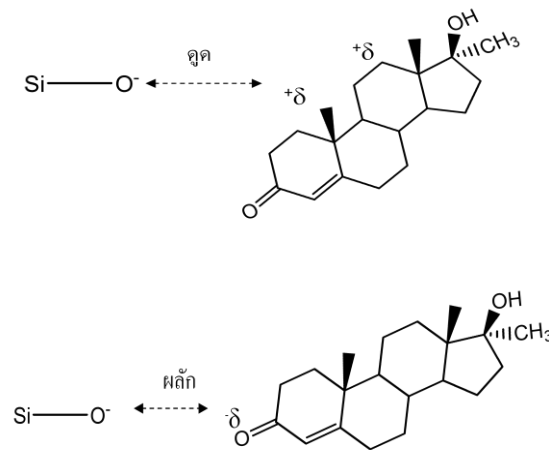
ศึกษาผลของพีเอชที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ MT โดยทำการทดลองดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับประเภทซิลิเกตสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น (50-300 ไมโครกรัมต่อลิตร) โดยควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 5 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ที่ ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เมื่อพีเอชของสารละลายมีค่าต่ำกว่าพีเอชที่ทำให้ประจุเป็นศูนย์ (pH_{zpc}) บริเวณพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับจะมีสภาพเป็นประจุบวก แต่เมื่อพีเอชของสารละลายสูงกว่าค่า pH_{zpc} บริเวณพื้นที่ผิวของสารละลายจะมีสภาพเป็นลบ ในส่วนของโมเลกุล MT จะอยู่ในสภาพที่ไม่มีประจุบนพื้นที่ผิวเมื่ออยู่ในสารละลายพีเอช 5 7 และ 9 จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.18 พบว่า HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX สามารถดูดซับ MT ได้ดีที่พีเอชเท่ากับ 5 รองมาคือที่พีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ

ที่พีเอชเท่ากับ 5 ส่งผลให้ประจุของพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับมีแนวโน้มเป็นบวก จึงดูดซับ MT ด้วยแรงอิออน-คู่ขั้ว โดยหมู่ซิลานอลจะรับโปรตอนจนมีสภาพเป็น $Si-OH_2^+$ ส่วนโมเลกุลของ MT เกิดสภาพขั้วจากการเบี่ยงเบนอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งมีไดโพลโมเมนต์เป็นขั้วลบ δ^- ที่หมู่คาร์บอนิล ($C=O$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ที่รุนแรงกว่าหมู่ที่เป็นบวก ($Si-OH_2^+$) ดังนั้นโมเลกุลของ MT น่าจะหันหมู่คาร์บอนิล ($C=O$) หรือหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) เข้าสู่หมู่ $Si-OH_2^+$ ของพื้นผิว และในขณะเดียวกันยังสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ $Si-OH$ กับหมู่คาร์บอนิล ($C=O$) หรือหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ของ MT ได้อีกด้วย ทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับ MT ที่พีเอช 5 มีค่าสูงสุด

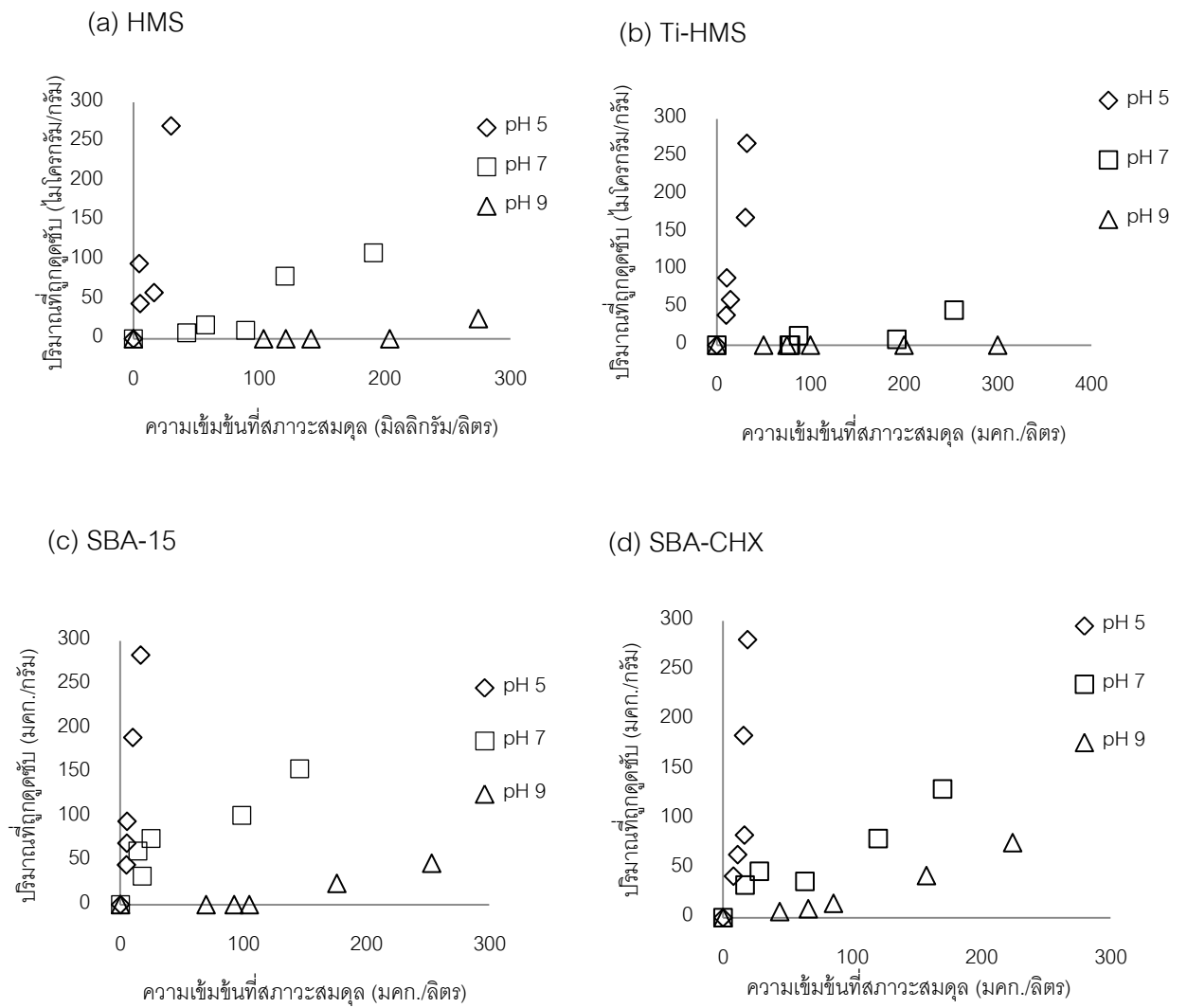


รูปที่ 4.16 กลไกการดูดซับ MT ที่พีเอชเท่ากับ 5

ที่พีเอช 7 และ 9 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$) พื้นผิวของตัวกลางดูดซับแสดงประจุเป็นลบ (Si-O^-) โดยทั่วไปนอกจากพันธะไฮโดรเจนแล้วโมเลกุลของ MT น่าจะหันส่วนที่เป็นไดโพลโมเมนต์ขั้วบวก ($^+\delta$) เข้าสู่หมู่ Si-O^- ของพื้นผิว แต่อย่างไรก็ตามดังที่กล่าวมาแล้วส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์ขั้วลบ ($^-\delta$) ของ MT มีความแรงของสภาพขั้วสูงกว่ามาก ดังนั้นอาจเกิดการผลักระหว่างประจุลบของพื้นผิวและไดโพลโมเมนต์ขั้วลบ ($^-\delta$) ของ MT เช่นเดียวกัน ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับ MT ลดลง (รูปที่ 4.17)



รูปที่ 4.17 กลไกการดูดซับ MT ที่พีเอชเท่ากับ 7 และ 9



รูปที่ 4.18 ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT (a) HMS (b) Ti-HMS (c) SBA-15 และ (d) SBA-CHX

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับประเภทพอร์สซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกัน ได้แก่ เฮกซะโกนอล มีโซพอร์สซิลิเกต (HMS) เฮกซะโกนอล มีโซพอร์สซิลิเกต ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไททานเนียม (Ti-HMS) ซานตาบาบารา แอซิด 15 (SBA-15) ซานตาบาบารา แอซิด 15 ที่มีการขยายรูพรุนโดยไซโคเฮกเซน (SBA-CHX) โดยเปรียบเทียบกับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (SP) NaY Zeolite (NaY) ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) และถ่านกัมมันต์ชนิดเกร็ด (GAC) จากนั้นทำการศึกษาคูณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ ทำการทดลองจลนพลศาสตร์เพื่อศึกษาปรากฏการณ์การแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับ ทำการทดลองไอโซเทอมเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของพีเอชที่มีผลต่อการแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

จากผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของตัวกลางดูดซับพบว่า พอร์สซิลิเกตที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 4 ชนิดรวมถึง SP และ NaY นั้นมีหมู่ซิลานอลเป็นองค์ประกอบ มีคุณสมบัติชอบน้ำ ยกเว้น PAC และ GAC ที่ไม่ชอบน้ำ เมื่อพิจารณาลักษณะรูพรุนพบว่า ขนาดรูพรุน $NaY < PAC < GAC < Ti-HMS < HMS < SBA-15 \ll SBA-CHX$ ซึ่งจะสังเกตได้ว่า NaY มีขนาดรูพรุนที่เล็กที่สุด และมีขนาดเล็กกว่าขนาดของโมเลกุล MT ซึ่งเป็นไปได้ว่า NaY มีโอกาสที่จะไม่ดูดซับ MT ส่วน SBA-CHX นั้นมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ที่สุด และมีขนาดที่ใหญ่กว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ และใหญ่กว่าโมเลกุลของ MT มาก ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า SBA-CHX อาจมีความสามารถในการดูดซับ MT มากที่สุด เนื่องจากการแพร่เข้าสู่รูพรุนนั้นสามารถเกิดได้ง่ายกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ

5.1.2 การย่อยสลาย 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนที่พีเอช 5.7 และ 9

จากการศึกษาการย่อยสลาย MT ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการย่อยสลาย MT ด้วยแสงธรรมชาติ (Photodegradation) พบว่า ความเข้มข้นของ MT ไม่มีการลดลงหลังจากเวลา 24 ชั่วโมง จึงสรุปได้ว่า MT ไม่เกิดการย่อยสลายในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการย่อยสลายด้วยแสงธรรมชาติ

5.1.3 จลนพลศาสตร์การดูดซับ

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT พบว่า 4 ชนิด (HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX) สามารถดูดซับ MT ได้อย่างรวดเร็วในช่วงเวลาเริ่มต้น แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อระยะเวลาผ่านไป เกิดการคายซับของ MT ที่ถูกดูดซับไปออกมาจนกระทั่งเข้าสู่สมดุล ซึ่งเกิดจากการดูดซับของ MT ภายในรูพรุนเกิดขึ้นด้วยพันธะที่ไม่แข็งแรง ซึ่งอาจสลายได้ง่ายทำให้เกิดการคายซับ MT ที่ถูกดูดซับแล้วออกมาได้เมื่อเวลาผ่านไป นอกจากนี้ MT สามารถเกิดพันธะกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวภายในตัวกลางดูดซับได้อย่างจำกัด ทำให้ MT ที่ไม่สามารถสร้างพันธะได้เกิดการหลุดออกจากรูพรุนเมื่อเวลาผ่านไปเข้าสู่สมดุล ส่วน NaY ไม่เกิดการดูดซับ MT ตลอดระยะเวลาในการทดลอง ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่โมเลกุลของ MT ไม่สามารถเข้าสู่รูพรุนภายในของ NaY ได้

ตัวกลางดูดซับชนิด NaY และ SP มีการดูดซับ MT เพียงเล็กน้อยที่ความเข้มข้นสูง การดูดซับของ NaY นั้นเกิดการคายซับเพียงเล็กน้อย แต่ SP ไม่เกิดการคายซับแต่อย่างใด ดังนั้นการคายซับของ MT น่าจะมีส่วนเกี่ยวข้องกับโครงสร้างรูพรุนเป็นหลัก

การคายซับเกิดขึ้นกับตัวกลางดูดซับชนิด SBA-15 และ SBA-CHX มากกว่า HMS และ Ti-HMS อาจเนื่องมาจากโครงสร้างรูพรุนแบบหลอดที่ซับซ้อนกว่า

จากการคำนวณสมการทางคณิตศาสตร์ พบว่าการดูดซับ MT ไม่เป็นไปตามสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน เนื่องจากอัตราการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ มีอัตราการดูดซับช่วงแรกอย่างรวดเร็ว จากนั้นจึงเกิดการคายซับ ทำให้ไม่สามารถใช้สมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนในการอธิบายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับได้

5.1.4 กลไกการแพร่ภายในอนุภาค

จากกลไกการแพร่ภายในอนุภาคตามแบบจำลองของ Weber and Morris พบว่า Ti-HMS และ SBA-15 มีอัตราการเพิ่มของความสามารถในการดูดซับ (q_t) ในช่วงเริ่มต้นการดูดซับ ซึ่งแสดงถึงการแพร่เข้าสู่รูพรุนมีอัตราสูงกว่าการแพร่ออกจากรูพรุนแต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปจึงพบอัตราการลดลงของ q_t ต่อ เวลา^{0.5} ($t^{0.5}$) ซึ่งเกิดจากการคายซับ

HMS มีการเพิ่มขึ้นของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ คงที่ในช่วงแรก ซึ่งอาจเป็นเพราะอัตราการแพร่เข้าสู่รูพรุนที่ค่าใกล้เคียงกับอัตราการคายซับออกจากรูพรุน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อระยะเวลาผ่านไปยังคงพบอัตราการเพิ่มขึ้นของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ซึ่งแสดงถึงการคายซับก่อนเข้าสู่สมดุล

สำหรับในกรณีของ SBA-CHX ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่ที่สุด (19.86 นาโนเมตร) พบว่าในช่วงแรกอัตราการลดลงของค่า q_t ต่อ $t^{0.5}$ มีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของรูพรุนที่ใหญ่และเอื้อต่อการคายซับได้มากกว่า SBA-15 และหลังจากนั้นอัตราการลดลงของ q_t ต่อ $t^{0.5}$ ในช่วงหลังนั้นไม่พบความแตกต่างจากตัวกลางดูดซับอื่นๆ อย่างมีนัยสำคัญ

5.1.5 ผลของพีเอชที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทส เตอโรนบนตัวกลางดูดซับ PAC และ GAC

จากการศึกษาผลของพีเอชต่อจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับ PAC และ GAC พบว่าอัตราการดูดซับ MT ของ PAC มีค่าเร็วขึ้น เมื่อค่าพีเอชมีค่าสูงขึ้น โดยที่ค่าพีเอช 9 พบว่าความเข้มข้นของ MT ลดลงจนไม่สามารถวัดได้ก่อนที่จะเข้าสู่สมดุลการดูดซับ ดังนั้นการดูดซับ MT โดย PAC มีแนวโน้มที่จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อพื้นผิวตัวกลางดูดซับมีสภาพเป็นประจุลบมากขึ้น (พีเอชเพิ่มขึ้น) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้สูงที่ปรากฏการณ์การดูดซับ MT บน PAC จะเกี่ยวข้องกับส่วนที่มีสภาพขั้วไดโพลโมเมนต์เป็นบวกของ MT ซึ่งเป็นส่วนที่มีความไม่ชอบน้ำสูงด้วยเช่นกัน (หมู่เบนซีน)

5.1.6 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ

ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ (จากข้อมูลปริมาณการดูดซับต่อกรัม) MT พบว่า SBA-15 > HMS > SBA-CHX > Ti-HMS ตามลำดับ และไม่พบการดูดซับ MT ในกรณี NaY จากผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการใช้พื้นที่ผิวภายในรูพรุน (จากข้อมูลปริมาณการดูดซับต่อหน่วยพื้นที่)

พบว่า SBA-15 และ SBA-CHX มีประสิทธิภาพสูงกว่า HMS และ Ti-HMS ซึ่งเกี่ยวข้องกับขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าทำให้ MT สามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนภายในได้มีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง SBA-15 (5.79 นาโนเมตร) และ SBA-CHX (19.86 นาโนเมตร) พบว่าขนาดรูพรุนที่ใหญ่เกินไปอาจไม่ได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พื้นผิวภายในได้ซึ่งอาจเนื่องมาจากการคายซับ

การศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT พบว่า HMS Ti-HMS SBA-15 และ SBA-CHX สามารถดูดซับ MT ได้ดีที่พีเอชเท่ากับ 5 รองมาคือที่พีเอช 7 และ 9 ตามลำดับ เนื่องจากที่พีเอช 5 MT และตัวกลางดูดซับดูดซับด้วยแรงอิออน-คู่ขั้ว โดยหมู่ซิลานอลของ MT มีการรับโปรตอนจนกลายเป็น Si-OH_2^+ จะหันหน้าจับกับโมเลกุลของ MT ที่เกิดสภาพขั้วจากการเบี่ยงเบนอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุล (ไดโพลโมเมนต์) นอกจากนี้ยังเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ Si-O กับหมู่คาร์บอนิล (C=O) หรือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของ MT ได้อีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ศึกษาการดูดซับ MT ในกรณีน้ำเสียจริง เนื่องจากการมีอยู่ของสารอินทรีย์ธรรมชาติอาจส่งผลต่อการแพร่และประสิทธิภาพการดูดซับ
- 2) ศึกษาและประยุกต์ใช้สมการทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์อื่นๆ เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของดูดซับและคายซับ MT
- 3) ศึกษาวิธีการวัดความเข้มข้น MT วิธีอื่นๆ เช่น HPLC-MS/MS เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการวัด MT ที่ความเข้มข้นต่ำในระดับนาโนกรัมต่อลิตร
- 4) กระบวนการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับซิลิเกตสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการประมงน้ำจืด โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเพาะเลี้ยงปลาที่มีการกระตุ้นปลาให้เป็นเพศผู้ด้วยการใช้ฮอร์โมน MT โดยใช้กระบวนการดูดซับ MT ด้วย SBA-15 โดยทำการปรับพีเอชของน้ำเสียเท่ากับ 5 อัตราส่วนระหว่างตัวกลางดูดซับต่อน้ำเสียเท่ากับ 1 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ระยะเวลาในการดูดซับ 20-24 ชั่วโมง

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- กัตตินาฏ สกกุลสวัสดิพันธ์ 2555. การย่อยสลาย 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชุติมา กัลยาประสิทธิ์. 2551. ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกาต่อการดูดซับกรดฮาลอะซีติก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ประมง, กรม. 2540. การทำธุรกิจปลาสวยงาม. กรุงเทพมหานคร : สถาบันพัฒนาปลาสวยงาม และพรรณไม้น้ำ. 98 หน้า.
- ปวีตรา ไซตีสูกานต์. 2551. การดูดซับของสารเมทิลเทสโทสเตอโรนโดยตะกอนดินชนิดต่างๆ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พิชามญช์ พัฒรชนม์. 2551 การกำจัดสารประกอบเพอร์ฟลูออริเนทและความขุ่นในน้ำเสียสังเคราะห์โดยอนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- มันสิน ตันฑุลเวศม์. 2542. วิศวกรรมการประปา เล่ม 2. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศิรินุช ลอยหา. 2556. “ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์”. วารสารวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ปีที่ 41. ฉบับที่ 1
- สุจนิย์ คู่ยเสงี่ยม. 2544. การจัดการตะกั่วและปรอทจากน้ำทิ้งอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มและกะลามะพร้าว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ภาษาอังกฤษ

- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M. and Gascon, V. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. J. Hazard. Mater 163: 213-221.
- Ahn, W.S., Lee, D.H., Kim, T. J., Kim, J.H., Seo, G. and Ryoo, R. 1999. Post-synthetic preparations of titanium-containing mesopore molecular sieves. Applied Catalysis. 181: 39-49.
- Bruce, J.I., Taylor, J., Todd, M., Davies, J.M., Borioni, E., Sangregorio, C., and Sen, T. 2004. Synthesis, characterization and application of silica-magnetite nanocomposites. Journal of Magnetism and Magnetic materials. 248: 145-160.
- Bui, T. X. and Choi, H. 2009. Adsorption removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. Journal of Hazardous Materials. 168: 602-608.
- Carrado, K. A. 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: Preparation, characterization, and materials applications. Applied Clay Science. 17: 1-23.
- Cooper, C. and Burch, R. 1999. Mesoporous materials for water treatment process. Water Research 33: 3689-3694.
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., and Yoon, Y. 1998. Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization. Desalination 118 : 101-108.
- Cooper, C. and Burch, R. 1999. Mesoporous materials for water treatment process. Water Research. 33: 3689-3694.
- Das, B.S., Lee, L.S., Rao, P.S.C. and Hultgreen, R.P. 2004. Sorption and degradation of steroid hormone in soils during transport: Column studies and Model Evaluation. Environ Sci. Technol. 38: 1460-1470.
- Fitzpatrick, M., Contreras-Sanchez, W.M. and Schreck, C.B., 2000. Fate of methyltestosterone in the pond environment: Detection of MT in soil after treatment with MT food. Seventeenth annual technical report. 109-112
- Francis, X.M.C., Heldur, H., Jiri, S. and Gerald, L.L., 2004. Fate and Transport of Testosterone in Agricultural Soils. Environ Sci. Technol. 38: 790-798.

- GENERIC EU MSDS (2006) 17 alpha-methyltestosterone [online] Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/69240?lang=en®ion=TH> [2012,December 17]
- Ghouti, M.A., Khraishes, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmed, M.N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ. Manage.* 69: 229-238.
- Gontier, S. and Tuel, A. 1995. Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas. *Zeolites*. 15: 601-610.
- Homklin, S., Ong, S.K. and Limpiyakorn, T., 2010. Biotransformation of 17 alpha-methyltestosterone in sediment under different electron acceptor conditions. *Chemosphere*. 68.
- H.-P. Chao, S.-H. Chen. 2012. Adsorption characteristic of both cationic and oxyanionic metal metal ions on hexadecyltrimethylammonium bromide-modified NaY zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 283-289.
- Hu, W., Luo, Q., Su, Y. Chen, L., Yue, Y., Ye, C. and Deng, F. 2006. Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy. *Microporous and mesoporous Materials*. 92: 22-30.
- Imperor-Clerc, M. Davidson, P. and Davidson, A. 2000. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *American Chemical Society*. 122: 11925-11933.
- Kang, I., Yokota, H., Oshima, Y., Tsurada, Y., Shimasaki, Y. and Honjo, T. 2008. The effects of methyltestosterone on the sexual development and reproduction of adult of medaka (*Oryzias latipes*). *Aquat. Toxicol* 87: 37-46.
- Korsgaard B. 2006. Effects of the model androgen methyltestosterone on vitellogenin in male and female eelpout *Zoarces viviparus*. *Marine Environmental Research*. 62: s205-S210.
- Kruk, M., Jaroniec, M. and Sayari, A. 1997. Structural and surface properties of siliceous and titanium-modified HMS molecular sieves. *Microporous Materials*. 9: 173-182.

- Kruk, M., Jaroniec, M. and Sayari, A. 1999. Influence of hydrothermal restructuring conditions on structural properties of mesoporous molecular sieves. Microporous and Mesoporous Materials. 27: 217-229.
- Lee, B., Kim, Y., Lee, H., and Yi, J. 2001. Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. Microporous and Mesoporous Materials 50 : 77-90.
- Limpiyakorn, T., Homklim, S. and Ong, S. K. 2009. Hormones. In : Contaminants of Emerging Environmental Concern (ISBN: 9780784410141), American Society of Civil Engineers (ASCE), Preston, VA. 141-185.
- Marwah, H., Marwah, P. and Lardy, H. 2005. Development and validation of high performance liquid chromatography assay for 17 α -methyltestosterone in fish feed. Journal of chromatography B. 824: 107-115.
- Mohamed, M.M., Salama, T.M. and Yamaguchi, T. 2002. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. 207: 25-32.
- Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1988. Estimation of the point of zero charge of simple oxide by mass titration. J. Colloid Interface Sci. 130: 164-175.
- Pawittra Chotisukarn. 2008. Sorption of methyltestosterone onto sediments and soils. Thesis for Master Degree Science Program in Environmental Management Graduate School Chulalongkorn University.
- Prarat, P., Ngamcharussrivichai, C., Khaodhiar, S. and Punyapalukul, P. 2011. Effect of porous and crystalline structures of inorganic porous silicates on their adsorption of dilute aqueous haloacetonitriles. Thesis of International Postgraduate Programs in Environmental Management, Graduate School, Chulalongkorn University.

- Punyapalukul, P. and Takizawa, S. 2004. Effect of organic grafting modification of hexagonal mesoporous silicate on haloacetic acids removal. Environmental Engineering Forum. 44: 247-256.
- Punyapalukul, P. and Takizawa, S. 2006. Effect of surface functional group on adsorption of organic pollutants on hexagonal mesoporous silicate. Water Science & Technology : Water Supply. 6: 17-25.
- Punyapalukul, P. and Satoshi, T. 2006. Selective adsorption of nonionic surfactant on hexagonal mesoporous silicates (HMSs) in the presence of ionic dyes. Water Research. 40: 3177- 3184.
- Schulthess, C.P. and Spark, D.L. 1986. Backtitration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 1406-1411.
- Roy, S., Bandyopadhyay, S. and Chakravorty, D. 1996. Sol-gel synthesis of colloidal silica using cyclohexane. Journal of Materials Science Letter. 15: 1872-1874.
- Selzsam, B., Grote, K., Gericke, C., Niemann, L., Wittfoht, W., Chahoud, I., 2005. Effects of methyltestosterone on reproduction in the Japanese quail (*Coturnix coturnix japonica*). Environ. Res. 99, 327-334.
- Soe, K.L., M., Gluud, C., 1992. Liver pathology associated with the use of anabolic androgenic steroids. Liver 12, 73-79.
- Soonglerdsongpha, S. 2006 Removal of Haloacetic Acid by Adsorption on Mesoporous Silicate. Thesis for Master Degree Science Program in Environment Management Graduate School Chulalongkorn University.
- Tanev, P.T. Chibwe, M. and Pinnavaia, T.J. 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. Lett. Nat. 368: 321-323.
- Tanev, P.T., and Pinnavaia, T.J. 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. Science. 20: 865-867.
- Tanev, P.T., and Pinnavaia, T.J. 1995. Mesoporous silicate Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. Chem.Mater. 8: 2068-2079

- Tao, Q., Xu, Z., Wang, J., Liu, F., Wan, H., and Zheng, S. 2010. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. Microporous and Mesoporous Materials 131 : 177-185.
- Tuel, A. 1999. Modification of mesoporous silicates by incorporation of heteroelements in the framework. Microporous and Mesoporous Materials. 27: 151-169.
- Wang, L., Wang, Z., Zhao, J., Yuan, Z., Yang, H., and Zhao, M. 1999. Preparation of mesoporous silica by co-precipitation in the presence of non-ionic surfactant. Materials Chemistry and Physics. 59: 171-174.
- Wei, Q., Nei, Z., Hao, Y., Chen, Z., Zou, J. and Wang, W. 2005. Direct synthesis of thiolligand-functionalized SBA-15: Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure. Material Letter 59: 3611-3615.
- Yue, Y.H., Sun, Y., Xu, Q. and Gao, Z. 1998. Catalysis activities and properties of AlHMS mesoporous molecular sieves. Applied Catalysis. 175: 131-137.
- Zhao, X. S. and Lu, G. Q. 1998. Modification of MCM-41 by surface functional with trimethylchlorosilane and adsorption study. J. Phys. Chem. B. 102: 1556-1561.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

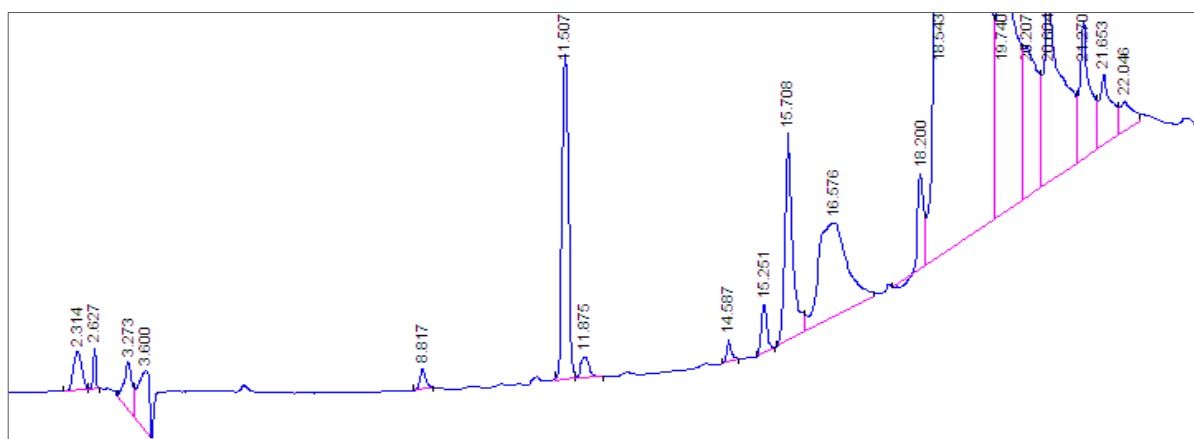
HPLC โครมาโตแกรมของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

ตารางที่ ก.1 พารามิเตอร์จากการวิเคราะห์ MT ด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC)

คอลัมน์ที่ใช้	C8
ตัวตรวจวัด	UV Dector
*Retention Time	15.25 นาที
**Detection Limit	50 ไมโครกรัมต่อลิตร

* Retention time คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์

**Detection Limit หรือ Limit of Detection (LOD) คือ ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้



รูปที่ ก.1 โครมาโตแกรมของ 17 แอลฟาเมธิลเทสโทรอน
(คอลัมน์ C8 Retention time 15.251)

ภาคผนวก ข
กราฟมาตรฐาน

การวิเคราะห์ความเข้มข้น MT จากเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC UV Detector)

อุปกรณ์และสารเคมี

1. เครื่องแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) (1100 Series, Agilent, Germany) คอลัมน์ C8
2. สารละลาย MT เข้มข้นที่ความเข้มข้น 25 ไมโครกรัมต่อลิตรละลายในเมทานอล
3. สารละลายมาตรฐาน MT ที่ความเข้มข้น 75 100 300 500 1000 และ 1500 ไมโครกรัมต่อลิตร
4. เมทานอล
5. อะซิโตไนไตรท์
6. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์
7. เครื่องแก้วที่จำเป็น
8. ไมโครปิเปต

การเตรียมสารละลาย MT เข้มข้น

1. ชั่ง MT หนัก 0.0026 กรัม (MT>97%, Aldamax Limited)
2. ละลาย MT ด้วยเมทานอลในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร
3. เก็บสารละลาย MT เข้มข้นในขวดสีชา

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน MT

1. เตรียมสารละลาย MT ที่ความเข้มข้น 75 100 300 500 1000 และ 1500 ไมโครกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร โดยเตรียมจากสารละลายเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร สมการที่ใช้คือ

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

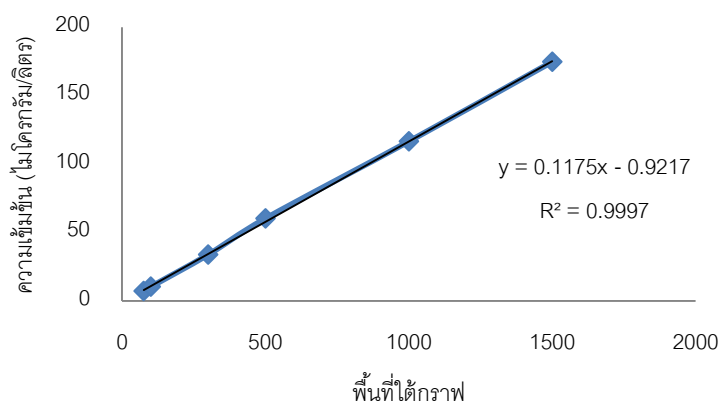
2. ใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในการปรับปริมาตร

การสร้างกราฟมาตรฐาน

1. นำสารละลายมาตรฐานที่เตรียมวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC UV detector ที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร
2. สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟ

ตารางที่ ข.1 พื้นที่ใต้กราฟของ MT ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น MT (ไมโครกรัมต่อลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ
75	7.156
100	10.349
300	33.782
500	60.200
1000	166.546
1500	174.710



รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐาน MT (วิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC)

การวัดความเข้มข้น MT ด้วยวิธีการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

อุปกรณ์และสารเคมี

1. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Genesys 10 UVScanning, Single cell holder, Thermo Fisher Scientific, USA)
2. สารละลาย MT เข้มข้นที่ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตรละลายในเมทานอล
3. สารละลายมาตรฐาน MT ที่ความเข้มข้น 5 10 15 25 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร
4. เมทานอล
5. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์
6. เครื่องแก้วที่จำเป็น
7. ปิเปต
8. คิวเวต

การเตรียมสารละลาย MT เข้มข้น

1. ชั่ง MT หนัก 0.0515 กรัม (MT>97%, Aldamax Limited)
2. ละลาย MT ด้วยเมทานอลในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร
3. เก็บสารละลาย MT เข้มข้นในขวดสีชา

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน MT

1. เตรียมสารละลาย MT ที่ความเข้มข้น 5 10 15 25 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร โดยเตรียมจากสารละลายเข้มข้น 25 มิลลิกรัมต่อลิตร สมการที่ใช้คือ

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

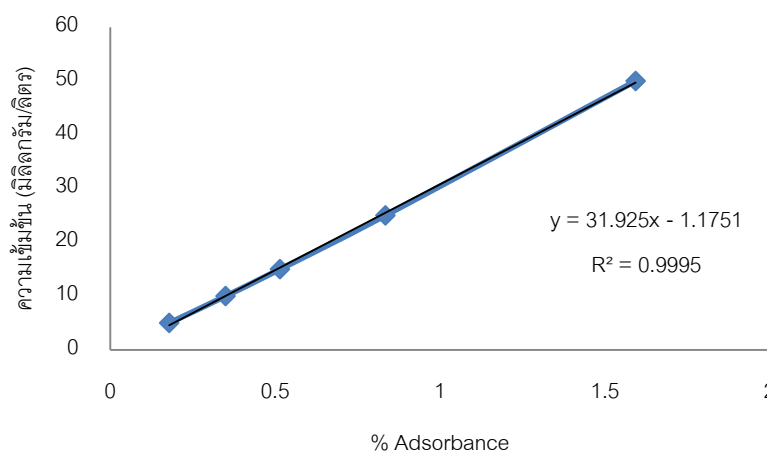
2. ใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ในการปรับปริมาตร

การสร้างกราฟมาตรฐาน

1. นำสารละลายมาตรฐานวัดความเข้มข้นด้วยวิธีการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร โดยใช้ฟอสเฟตบัพเฟอร์เป็น Blank
2. สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นกับค่าการดูดกลืนแสง

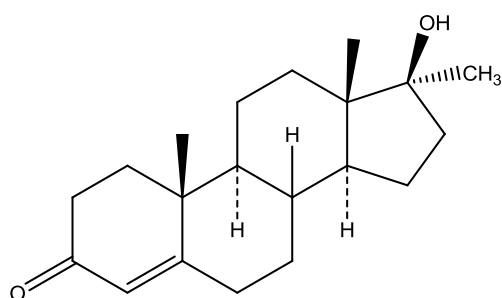
ตารางที่ ข.2 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น MT (ไมโครกรัมต่อลิตร)	% Absorbance
5	0.179
10	0.350
15	0.515
25	0.835
50	1.594



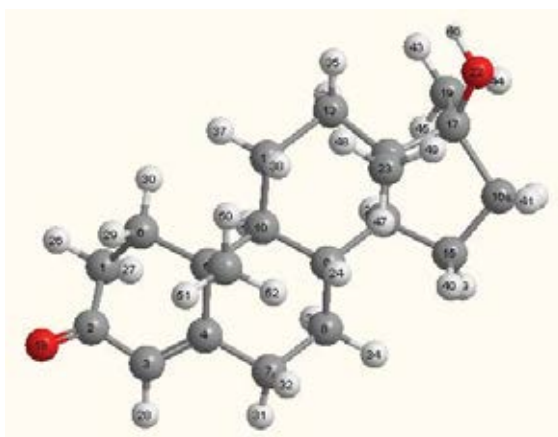
รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐาน MT วิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ภาคผนวก ค
17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน



Methyltestosterone

รูปที่ ค.1 โครงสร้างของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน



รูปที่ ค.2 ตำแหน่งอะตอมของโมเลกุล 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

ตารางที่ ค.1 ค่าการกระจายตัวของประจุ (Dipole Charges) ในโมเลกุล 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน

ตำแหน่งอะตอม	ประจุ	ตำแหน่งอะตอม	ประจุ	ตำแหน่งอะตอม	ประจุ
C (1)	-0.35523	H (21)	0.15087	H (41)	0.14582
C (2)	0.33031	O (22)	-0.41824	H (42)	0.13686
C (3)	-0.33401	C (23)	-0.33190	H (43)	0.11590
C (4)	-0.05729	H (24)	0.15661	H (44)	0.14058
C (5)	-0.05254	C (25)	-0.33660	H (45)	0.12226
C (6)	-0.25488	H (26)	0.16096	H (46)	0.26813
C (7)	-0.23258	H (27)	0.17510	H (47)	0.12126
C (8)	-0.24931	H (28)	0.22266	H (49)	0.14572
C (9)	-0.16916	H (29)	0.16036	H (50)	0.12941
C (10)	-0.14280	H (30)	0.15253	H (51)	0.13531
C (11)	-0.14418	H (31)	0.14390	H (52)	0.12643
C (12)	-0.10746	H (32)	0.14894		
C (13)	-0.25156	H (33)	0.13515		
C (14)	-0.26131	H (34)	0.14197		
C (15)	-0.25921	H (35)	0.12623		
C (16)	-0.22543	H (36)	0.13995		
C (17)	0.11295	H (37)	0.12733		
C (18)	-0.31140	H (38)	0.14817		
C (19)	-0.37969	H (39)	0.12955		
H (20)	0.16013	H (40)	0.14043		

ตารางที่ ค.2 การศึกษาการหายไปของ MT ในระบบที่พีเอช 5, 7 และ 9

พีเอช	ความเข้มข้น เริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	ความเข้มข้น ที่ 24 ชั่วโมง ($\mu\text{g/L}$)
5	74.682	74.532
	100.135	100.120
	198.995	199.989
	300.631	300.633
7	75.534	75.3152
	100.323	100.241
	200.214	200.125
	300.962	300.152
9	76.321	76.231
	101.656	101.622
	201.623	201.323
	302.912	302.532

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของมิโซพอร์สซิลิเกต

ตารางที่ ง.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกตต่างๆ

ตัวกลาง ดูดซับ	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m ² /g)	ขนาดของรูพรุน (nm)	ปริมาตร ของรูพรุน (mm ³ /g)	หมู่ฟังก์ชัน
HMS	1045	4.12	1076	หมู่ซิลานอล
Ti-HMS	992.50	3.76	932.2	Ti+ ลิวอิสแอซิด หมู่ซิลานอล
SBA-15	552	5.79	800	หมู่ซิลานอล
SBA-CHX	426.36	19.86	2117	หมู่ซิลานอล
NaY	653 ¹	0.74 ¹	326 ¹	Na ⁺ ลิวอิสแอซิด หมู่ซิลานอล
PAC	980 ²	1.90 ²	276 ²	คาร์บอนิล, ฟีนิล และ อื่นๆ
GAC	839	2.73	230-344	คาร์บอนิล, ฟีนิล และ อื่นๆ
SP ³	58.01	ขนาดอนุภาค (nm) 428	-	หมู่ซิลานอล

¹ Punyapalakul et al, 2009

² ชูติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551

³ พิชามณัฐ พัฒนธรรม, 2551

ตารางที่ ง.2 การหาค่าประจุบนพื้นที่ผิวของ HMS

ตัวอย่าง	pH	ค่าประจุบนพื้นผิว (C/g)
1	1.64	0.1931
2	2.01	0.0210
3	2.26	-0.0451
4	2.86	-0.0351
5	4.20	0.0034
6	5.50	-0.0003
7	5.79	-0.0011
8	6.27	-0.0093
9	6.73	0.0009
10	8.73	-0.0918
11	9.87	-0.4549
12	10.24	-0.9074
13	11.44	-2.0543

ตารางที่ ง.3 การหาค่าประจุบนพื้นที่ผิวของ Ti – HMS

ตัวอย่าง	pH	ค่าประจุบนพื้นผิว (C/g)
1	1.67	0.3520
2	1.96	-0.0938
3	2.20	-0.1273
4	2.97	-0.0070
5	4.49	0.0066
6	6.06	0.0009
7	6.52	0.0000
8	6.50	-0.0010
9	6.77	-0.0097
10	9.09	-0.0960
11	10.02	-0.4760
12	10.38	-0.9490
13	11.73	-0.0010

ตารางที่ ง. 4 การหาค่าประจุบนพื้นผิวของ SBA - 15

ตัวอย่าง	pH	ค่าประจุบนพื้นผิว (C/g)
1	1.63	0.2723
2	2.03	0.1167
3	2.25	-0.1090
4	2.94	-0.0259
5	3.96	-0.0017
6	5.20	0.0006
7	5.35	-0.0008
8	5.90	-0.0020
9	6.69	-0.0175
10	9.00	-0.1731
11	9.94	-0.8589
12	10.23	-1.7185
13	11.03	-4.1831

ตารางที่ ง. 5 การหาค่าประจุบนพื้นผิวของ SBA - CHX

ตัวอย่าง	pH	ค่าประจุบนพื้นผิว (C/g)
1	1.65	0.5914
2	2.00	0.0000
3	2.23	-0.2011
4	2.90	-0.0586
5	5.41	0.0218
6	6.43	-0.0001
7	6.54	0.0022
8	6.49	-0.0023
9	6.89	-0.0226
10	9.18	-0.2229
11	10.09	-1.1038
12	10.37	-2.2103
13	11.51	-4.9260

ภาคผนวก จ
การศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมีในการดูดซับ
17 แอลฟา – เมธิลเทสโทรสเตอโรน

1. การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตารางที่ ๑.1 ค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่จากการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นต่ำ

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น MT ที่เหลืออยู่หลังจากการดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ (ไมโครกรัม/ลิตร)				
	HMS	Ti-HMS	SBA-15	SBA-CHX	NaY Zeolite
0	100.163	101.610	100.623	101.541	98.542
0.08	13.689	33.960	18.224	90.712	98.551
0.17	15.198	37.435	8.076	90.619	98.326
0.25	15.241	45.689	8.223	89.403	99.151
0.75	16.636	51.183	8.524	90.760	98.151
1	16.301	53.325	8.411	88.475	98.544
6	30.230	54.325	8.5281	82.034	98.556
10	40.258	60.239	15.530	70.679	98.451
16	52.229	66.697	21.579	57.942	98.641
20	52.769	66.222	21.764	57.358	98.413
24	53.789	66.884	21.795	57.423	98.711

ตาราง ๑.2 ค่าความสามารถในการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นต่ำ

เวลา (ชั่วโมง)	ความสามารถในการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ (ไมโครกรัม/กรัม)				
	HMS	Ti-HMS	SBA-15	SBA-CHX	NaY Zeolite
0	0	0	0	100	0
0.08	86.311	66.041	81.776	9.288	0
0.17	84.802	62.565	91.924	9.381	0
0.25	84.859	54.311	91.777	10.598	0
0.75	83.364	48.817	91.476	9.240	0
1	83.699	46.441	91.589	11.525	0
6	69.770	45.675	91.472	17.966	0
10	59.742	39.761	84.470	29.321	0
16	47.771	33.303	8.420	42.058	0
20	47.231	33.778	78.236	42.642	0
24	46.211	33.116	78.206	42.577	0

ตารางที่ ๑.3 ค่าความเข้มข้นที่เหลืออยู่จากการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นสูง

HMS		Ti-HMS		SBA-15		SBA-CHX		NaY Zeolite		PAC		GAC		SP	
t (h)	Ce	t (h)	Ce	t (h)	Ce	t (h)	Ce	t (h)	Ce	t (h)	Ce	t (h)	Ce	t (h)	Ce
0	15.14	0	15.00	0	14.78	0	15.00	0	15.03	0	15.00	0	15.00	0	15.00
0.017	6.97	0.017	13.25	0.017	10.90	0.017	9.85	0.017	11.14	0.017	14.36	0.017	14.62	0.050	12.97
0.033	6.36	0.033	13.25	0.033	9.15	0.033	9.92	0.050	13.87	0.033	13.47	0.033	14.43	0.083	13.20
0.050	5.67	0.050	13.57	0.050	9.60	0.050	9.63	0.083	13.70	0.050	12.11	0.050	14.21	0.250	12.04
0.083	5.48	0.083	13.98	0.083	9.76	0.083	10.55	0.250	13.90	0.083	11.03	0.083	13.92	0.500	12.20
0.167	8.38	0.167	14.36	0.167	9.95	0.167	10.04	0.500	13.22	0.167	10.14	0.167	13.54	1	10.46
0.250	5.78	0.250	14.30	0.250	9.85	0.250	10.11	1	12.37	0.250	9.09	0.250	12.30	2	10.22
0.500	9.30	0.500	14.36	0.500	7.75	0.500	10.46	2	12.37	0.500	7.72	0.500	12.08	4	10.40
1	9.41	1	14.24	1	8.96	1	11.92	4	12.37	1	4.45	1	7.82	6	10.40
4	11.32	4	14.30	4	10.01	4	11.85	6	12.37	2	3.11	2	4.83	10	10.40
6	12.29	6	14.33	6	10.77	6	11.76	10	12.37	4	1.30	4	4.13	14	10.40
10	13.20	10	14.33	10	11.31	10	11.69	14	12.37	6	0.92	6	4.10	16	10.40
16	13.81	16	14.33	16	12.14	16	11.63	18	12.37	8	0.95	8	4.07	18	10.40
24	13.62	24	14.36	24	12.04	24	11.63	20	12.37					20	10.40

ตารางที่ ๑.4 ค่าความสามารถในการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นสูง

HMS		Ti-HMS		SBA-15		SBA-CHX		NaY Zeolite		PAC		GAC		SP	
t (h)	q _t	t (h)	q _t	t (h)	q _t	t (h)	q _t	t (h)	q _t	t (h)	q _t	t (h)	q _t	t (h)	q _t
0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.86	0	0	0	0	0	0
0.017	8.03	0.017	1.75	0.017	4.10	0.017	5.15	0.017	1.131	0.017	1.271	0.017	0.762	0.050	0.34
0.033	8.64	0.033	1.65	0.033	5.85	0.033	5.08	0.050	1.30	0.033	3.050	0.033	1.144	0.083	0.68
0.050	9.33	0.050	1.43	0.050	5.40	0.050	5.37	0.083	1.10	0.050	5.783	0.050	1.588	0.250	0.60
0.083	9.52	0.083	1.02	0.083	5.24	0.083	4.45	0.250	2.63	0.083	7.944	0.083	2.160	0.500	0.99
0.167	6.62	0.167	0.64	0.167	5.05	0.167	4.96	0.500	1.63	0.167	9.724	0.167	2.923	1	0.60
0.250	9.22	0.250	0.70	0.250	4.83	0.250	4.89	1	1.63	0.250	11.822	0.250	5.402	2	1.51
0.500	5.70	0.500	0.64	0.500	7.25	0.500	4.54	2	1.63	0.500	14.555	0.500	5.847	4	1.59
1	5.59	1	0.76	1	6.04	1	3.31	4	1.78	1	27.394	1	14.364	6	1.53
4	3.24	2	0.60	4	4.99	2	3.11	6	1.78	2	28.157	2	20.339	10	1.53
6	2.71	4	0.70	6	4.23	4	3.15	10	1.78	4	27.394	4	21.737	14	1.53
10	1.33	6	0.64	10	3.69			14	1.78	6	28.157	6	21.801	16	1.53
16	0.91			16	2.86			18	1.78	8	2.093	8	21.864	18	1.53
24	1.22			24	2.96			20	1.78					20	1.53

ตารางที่ ๑.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ด้วย PAC และ GAC ที่ความเข้มข้นสูง

เวลา (ชั่วโมง)	pH 5				pH 7				pH 9			
	PAC		GAC		PAC		GAC		PAC		GAC	
	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe
0	15.00	0	15.79	0	15.00	0	15.00	0	14.78	0	15.79	0
0.017	14.78	0.44	15.51	0.57	14.36	1.27	14.62	0.76	6.48	16.59	13.98	3.62
0.033	14.36	1.27	14.27	3.05	13.47	3.05	14.43	1.14	5.18	19.20	14.62	3.35
0.050	13.67	2.67	14.56	2.48	12.11	5.78	14.21	1.59	2.35	24.85	13.51	4.58
0.083	13.25	3.49	14.30	2.99	11.03	7.94	13.92	2.16	0.6	28.35	13.28	5.02
0.167	11.82	6.35	13.57	2.45	10.14	9.72	13.54	2.92	0.57	28.41	13.32	4.96
0.250	12.30	5.40	10.58	10.42	9.09	11.82	12.30	5.40	0.54	28.47	10.93	9.72
0.500	9.18	11.63	8.55	14.49	7.72	14.56	12.08	5.85	0.60	28.35	9.38	12.84
1	8.58	12.83	6.71	18.18	4.45	21.10	7.82	14.36	0.64	28.28	7.94	15.70
2	4.77	20.46	3.81	23.96	3.11	23.77	4.83	20.34			4.32	22.95
4	2.16	25.67	2.73	26.12	1.30	27.39	4.13	21.74			1.49	28.60
6	1.33	27.33	2.76	26.06	0.92	28.16	4.10	21.80			1.40	28.79
8	1.27	27.45	2.70	26.19	0.95	28.09	4.07	21.86			1.46	28.67

2. การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตาราง จ.6 ไอโซเทอมของการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอชเท่ากับ 5

ความเข้มข้น เริ่มต้น (µg/l)	HMS		Ti-HMS		SBA-15		SBA-CHX		NaY Zeolite	
	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)
50	5.3343	44.6657	10.0819	39.9181	4.8138	45.1862	8.0243	41.9757	0	50
75	16.4312	58.5689	14.5727	60.4273	5.1682	69.8318	11.2956	63.7044	0	75
100	4.6076	95.3924	10.6576	89.3426	5.3033	94.6966	16.5499	83.4501	0	100
200	-	-	30.5693	169.4307	10.008	189.9920	15.8462	184.1538	0	200
300	29.9570	270.0430	32.1754	267.8246	16.3664	283.6336	18.9532	281.0468	0	300

ตาราง ๑.7 ไอโซเทอมของการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอชเท่ากับ 7

ความเข้มข้น เริ่มต้น (µg/l)	HMS		Ti-HMS		SBA-15		SBA-CHX		NaY Zeolite	
	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)
50	42.3926	9.6074	77.4266	7.5439	17.6250	32.3749	17.0287	15.1050	0	50
75	57.3890	19.6110	78.6364	9.4840	14.1182	44.6607	28.1086	26.0170	0	75
100	89.2656	34.2109	87.4280	12.7391	24.8432	56.2055	63.3444	36.6556	0	100
200	120.5472	79.4528	192.2608	20.5479	98.5831	101.4169	120.0488	79.9512	0	200
300	190.9241	112.0759	253.4671	46.5329	145.5880	139.4119	169.9097	130.0903	0	300

ตาราง ๑.8 ไอโซเทอมของการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ที่พีเอชเท่ากับ 9

ความเข้มข้น เริ่มต้น (µg/l)	HMS		Ti-HMS		SBA-15		SBA-CHX		NaY Zeolite	
	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)	Ce (µg/l)	qe (µg/g)
50	48.2312	1.7688	49.4510	0.549	48.6565	1.3490	43.8412	6.1588	0	50
75	74.9513	0.0487	73.5215	1.4788	73.6215	1.385	65.9562	9.0438	0	75
100	99.2155	0.7845	98.3641	1.6359	97.6152	2.389	85.4879	14.5121	0	100
200	199.5120	0.4880	198.5415	1.4585	175.8602	24.1447	157.4338	42.5661	0	200
300	274.4119	25.5881	299.5899	0.4101	252.9610	47.032	224.1556	75.8444	0	300

ตาราง ๑.8 ไอโซเทอมการดูดซับ MT ด้วย PAC และ GAC

ความเข้มข้น เริ่มต้น ($\mu\text{g/l}$)	PAC		GAC	
	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)
30	0.13	59.75	0.03	59.94
40	0.25	79.49	0.06	79.87
50	1.05	97.90	0.25	99.49
60	4.16	111.67	9.72	100.55
70	11.06	117.88	17.76	104.47
80	17.99	124.03	27.24	105.53

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวรัตติกานต์ คำทรัพย์ เกิดวันที่ 5 กรกฎาคม 2530 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นและตอนปลายจากโรงเรียนสงวนหญิง จ.สุพรรณบุรี และระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2552 ก่อนเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การเผยแพร่งานวิจัย

การดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนโดยตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่มีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกันในวัฏภาคน้ำ ในการประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ครั้งที่ 12 จัดขึ้นที่โรงแรมพูลแมน ขอนแก่น ราชา ออร์คิด จังหวัดขอนแก่น