

การสกัดโลหะในน้ำด้วยเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบส



นางสาวชนาวดี ธาราธีรภาพ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)

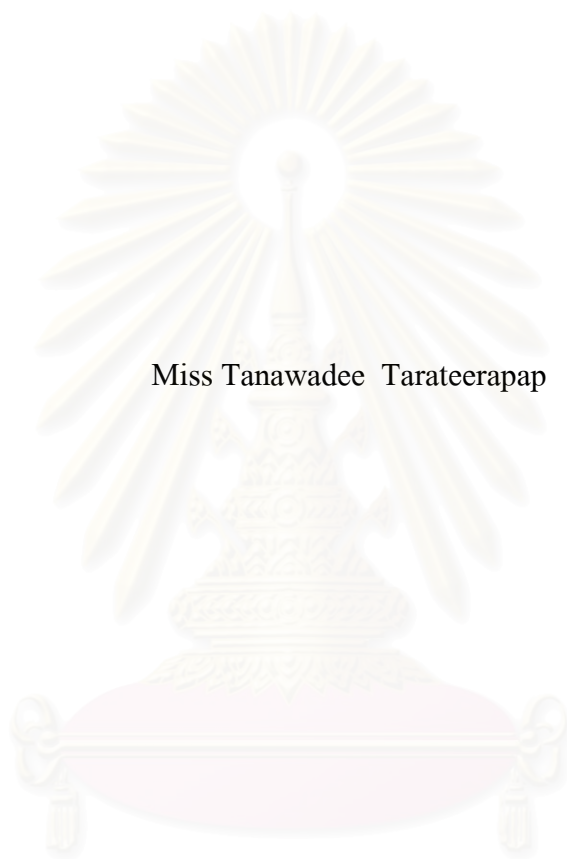
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6795-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

METAL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTION USING
SCHIFF'S BASE FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SILICA



Miss Tanawadee Tarateerapap

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Environmental Science (Inter-department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6795-1

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสกัดโลหะในน้ำด้วยเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบส
โดย นางสาวชนาวดี ชาราธิรภาพ
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. อมรารวรรณ อินทศิริ

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ม.ร.ว. คัลยา ดิงศภัทย์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชาญวิทย์ โฆษิตานนท์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. อมรารวรรณ อินทศิริ)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศิริ ชิตางกูร)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชานาวดี ชาราธิรภาพ : การสกัดโลหะในน้ำด้วยเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบส.
(METAL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTION USING SCHIFF'S BASE
FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SILICA) อ. ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร. อมรารวรรณ
อินทศิริ, 73 หน้า. ISBN 974-17-6795-1

ได้ทำการศึกษาถึงการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันและเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยศึกษาถึงผลของชนิดสารตั้งต้นซิลิกา ได้แก่ เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาและซิลิกาเจล 60 พบว่าซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนที่สังเคราะห์จากเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผามีซาเลนที่ถูกเติมลงในซิลิกาได้ในปริมาณที่มากกว่าซาเลนที่ถูกเติมลงในซิลิกาที่เตรียมจากซิลิกาเจล 60 การศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค XRD และการดูดซับไนโตรเจน ได้เสนอว่าวัสดุทั้งสองประเภทที่เตรียมจากเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา มีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ในขณะที่วัสดุที่สังเคราะห์จากซิลิกาเจล 60 มีโครงสร้างเป็นแบบ อสัณฐาน ผลการตรวจสอบสมบัติในการสกัดโลหะของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ทุกชนิดแสดงให้เห็นว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนมีความสามารถในการสกัด Fe(III) และ Cu(II) ต่อจากนั้น ได้ทำการศึกษาถึงการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกาเช่นกัน โดยมีซิฟเบสสามชนิด ได้แก่ ซาเลน, ซาโลเฟน และแอส ทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกา พบว่ามีปริมาณซาเลน, ซาโลเฟน และแอส ที่มากที่สุดที่สามารถเติมลงในซิลิกาได้ 1.44, 1.36 และ 1.42 มิลลิโมล ต่อ TEOS 1 โมล ตามลำดับ เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสทุกชนิดมีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และมีความสามารถที่ดีในการสกัด Fe(III) ผลการศึกษาที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง ได้แก่ การที่เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนแสดงสมบัติในการเป็นสารดูดซับที่ดีเยี่ยมต่อการสกัด Cu(II)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม..... ลายมือชื่อ.....
ปีการศึกษา..... 2547..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4689082920 : MAJOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEY WORD : MESOPOROUS SILICA / METAL EXTRACTION / SCHIFF'S BASE

TANAWADEE TARATEERAPAP : METAL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTION USING SCHIFF'S BASE FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SILICA. THESIS ADVISOR : AMARAWAN INTASIRI, Ph.D., 73 pp. ISBN 974-17-6795-1

The synthesis of non-functionalized and salen functionalized mesoporous silica via a sol-gel process was studied. Effect of silica precursors such as calcined mesoporous silica and silica gel 60 were investigated. The salen functionalized silica synthesized from calcined mesoporous silica was found to contain higher amounts of incorporated salen than those of silica prepared from silica gel 60. The characterization of materials using XRD and N₂ sorption techniques suggested that both materials prepared from calcined mesoporous silica had long range order, while the materials synthesized from silica gel 60 were amorphous. The metal extraction properties of these materials were determined. The results revealed that the salen functionalized silica had an ability to extract Fe(III) and Cu(II) ions. The synthesis of materials using TEOS as a silica precursor was also studied. Three types of Schiff's base such as salen, salophen and hean were used as functionalized molecules. The maximum amount of incorporated salen, salophen and hean was 1.44, 1.36 and 1.42 mmole per 1 mole of TEOS, respectively. All Schiff's base functionalized silica had crystalline solid structure and showed the ability to extract Fe(III) ions. Interestingly, the salophen functionalized mesoporous silica was found to be an excellent sorbent for Cu(II) extraction.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Field of study.....Environmental Science..... Student's signature.....

Academic year.....2004..... Advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. อมรารธรรม อินทศิริ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือผู้วิจัยเป็นอย่างดีตลอดการวิจัย รวมถึงให้ความรู้ คำปรึกษาจนกระทั่งการเขียนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. ชาญวิทย์ โฉมิตานนท์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ และ ผศ. ดร. อรุณศิริ ชิตางกูร ที่ให้ความสนใจและให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบในครั้งนี้ อีกทั้งยังยินดีสละเวลาอันมีค่าในการตรวจทานแก้ไขและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์สำหรับการปรับปรุงแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนเงินทุนสำหรับการทำวิจัยครั้งนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ พี่เดือนใจ ยุบลพาศ, พี่ชินวัตร ศาสนนันท์ และ พี่พรมณี จำเลิศ สมาชิกห้องปฏิบัติการ SPE ที่ให้ความรู้ ให้ความช่วยเหลือ แก้ไขปัญหาต่างๆ และเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ ตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งเสร็จสิ้นการวิจัย

ผู้วิจัยขอขอบคุณ คุณฉัฐพงษ์ บุญขมานนท์ นักศึกษา University of The Arts London ที่ช่วยสละเวลาให้คำปรึกษาในการวาดภาพประกอบในงานวิจัยและคอยเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนเสร็จสิ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นายฉัฐพงษ์ ธาราธิรภาพ พี่ชายที่แสนดีที่มอบคอมพิวเตอร์และอุปกรณ์ต่างๆ รวมทั้งคำแนะนำในการใช้งาน เพื่อความสะดวกรวดเร็วในการทำรายงานวิทยานิพนธ์

เหนือสิ่งอื่นใดขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อบิดา มารดา ของผู้วิจัยที่ได้มอบความรัก ความอบอุ่นและคอยเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมาโดยไม่หวังผลตอบแทนทำให้ผู้วิจัยผ่านพ้นอุปสรรคมาได้ ด้วยดีจนเสร็จสิ้นการวิจัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1.ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2.ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	1
1.2.1.การสกัดด้วยเฟสของแข็ง.....	1
1.2.2.ซิลิกา.....	3
1.2.3.การศึกษาลักษณะทางกายภาพของซิลิกา.....	9
1.2.4.สารอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความจำเพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา (Doping molecules).....	15
1.2.5.งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
1.2.6.วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	18
บทที่ 2 การทดลอง.....	19
2.1.อุปกรณ์และสารเคมี.....	19
2.2.วิธีการทดลอง.....	20
2.2.1.การสังเคราะห์.....	20
2.2.2.การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอร์สซิลิกา.....	22
2.2.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะของเมโซพอร์สซิลิกา.....	23
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล.....	24
3.1. เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (salen) ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิลิกาชนิด ต่างๆ โดยใช้ EtOH เป็นตัวทำละลาย.....	24
3.1.1. การสังเคราะห์.....	24
3.1.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพ.....	25
3.1.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะ.....	33
3.2. เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ซาโลเฟน และแฮนที่เตรียมโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกาและใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย.....	36

3.2.1. การสังเคราะห์.....	36
3.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพ.....	37
3.2.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะ.....	44
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....	50
4.1. สรุปผลการทดลอง.....	50
4.2. ข้อเสนอแนะ.....	50
รายการอ้างอิง.....	51
ภาคผนวก.....	54
ภาคผนวก 1 การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา.....	55
ภาคผนวก 2 การคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา.....	56
ภาคผนวก 3 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาที่ใช้เป็นสารตั้งต้นใน การสังเคราะห์.....	59
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	60

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ปริมาณซาเลนที่ถูกตรวจพบในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์และในของเหลวที่ได้จากการล้าง รวมทั้งปริมาณซาเลนที่ถูกโคปเข้าไปในซิลิกาได้.....	24
3.2	ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันและเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ทั้งที่ใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาและซิลิกาเจล 60.....	25
3.3	ระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ที่คำนวณได้จากการตรวจสอบความเป็นผลึกของเมโซพอร์สซิลิกาชนิด RNN, RNNS, RNC และ RNCS ด้วยเทคนิค XRD.....	30
3.4	ลักษณะทางกายภาพของเมโซพอร์สซิลิกาชนิด RNN, RNNS, RNC และ RNCS	32
3.5	ปริมาณซิฟเบสที่พบในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์และในของเหลวที่ได้จากการล้างรวมทั้งปริมาณซิฟเบสที่ถูกโคปเข้าไปในซิลิกาได้.....	36
3.6	ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกาชนิด ND, SB, SLB และ HB ที่ทำได้จากการทดลองและการคำนวณทางทฤษฎี.....	37
3.7	ระยะระหว่างระนาบ (d) ที่ได้จากการทำเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย.....	42
3.8	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย.....	44
ผ2.1	องค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ RNN, RNNS, RNC และ RNCS.....	56
ผ2.2	องค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ ND, SB, SLB และ HB.....	57

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานแบบ normal phase.....	2
1.2	ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานแบบ reversed phase.....	2
1.3	ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานแบบ ion-exchange.....	3
1.4	ลักษณะโครงสร้างของซิลิกา.....	4
1.5	วิธีการสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรม.....	5
1.6	กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิกาตามการเสนอของ Beak และคณะ.....	7
1.7	กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิกาตามการเสนอของ Davis และคณะ.....	8
1.8	กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิกาตามการเสนอของ Stucky และคณะ.....	9
1.9	รูปแบบทั้งสี่ในการรวมกันของสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ในการสังเคราะห์สารที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ.....	9
1.10	ชนิดของรูพรุนตามรูปร่างทางเรขาคณิต.....	10
1.11	ลักษณะของรูพรุน.....	10
1.12	N_2 adsorption-desorption isotherm ทั้ง 6 รูปแบบ.....	11
1.13	hysteresis loops ทั้ง 4 ชนิด.....	12
1.14	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยผลึก.....	14
1.15	สูตรโครงสร้างของซาเลน.....	15
1.16	สูตรโครงสร้างของซาโลเฟน.....	16
1.17	สูตรโครงสร้างของแฮน.....	16
3.1	IR spectrum ของ (ก) RNN และ CTAB (ข) RNC และ CTAB.....	27
3.2	IR spectrum ของ (ก) RNNS, CTAB และ salen (ข) RNCS, CTAB และ salen.....	28
3.3	รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา (RNN และ RNNS) และซิลิกาเจล 60 (RNC และ RNCS) และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย.....	29

รูปที่	หน้า
3.4 N ₂ adsorption-desorption isotherms ของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา (RNN และ RNNS) และซิลิกาเจล 60 (RNC และ RNCS) และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย.....	31
3.5 BJH pore size distributions ของเมโซพอร์สซิลิกาชนิด (ก) RNN, (ข) RNNS, (ค) RNC และ (ง) RNCS.....	32
3.6 ความสามารถในการสกัด Co(II) ในน้ำของเมโซพอร์สซิลิกาทั้ง 4 ชนิด.....	33
3.7 ปริมาณ Mn(II) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ เมื่อใช้ Mn(NO ₃) ₂ และ Mn(OAc) ₂ เป็นสารละลายเริ่มต้น.....	34
3.8 ปริมาณ Fe(II) และ Fe(III) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันและที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน.....	35
3.9 ปริมาณ Cu(II) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน เมื่ออยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ.....	35
3.10 IR spectrum ของ ND และ CTAB.....	38
3.11 IR spectrum ของ SB, CTAB และ salen.....	39
3.12 IR spectrum ของ SLB, CTAB และ salophen.....	39
3.13 IR spectrum ของ HB, CTAB และ hean.....	40
3.14 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์สซิลิกา (ก) ที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน, (ข) ที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน, (ค) ที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนและ (ง) ที่มีหมู่ฟังก์ชันเฮน.....	41
3.15 N ₂ adsorption-desorption isotherms ของซิลิกาชนิด ND, SB,SLB และ HB.....	43
3.16 BJH pore size distributions ของซิลิกาที่เตรียมขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย.....	44
3.17 ปริมาณ Co(II) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ เมื่อใช้ Co(NO ₃) ₂ และ Co(OAc) ₂ เป็นสารละลายเริ่มต้น.....	45
3.18 ปริมาณ Mn(II) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ เมื่อใช้ Mn(NO ₃) ₂ และ Mn(OAc) ₂ เป็นสารละลายโลหะเริ่มต้น.....	46
3.19 ปริมาณ Fe(II) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ.....	47
3.20 ปริมาณ Fe(III) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสี่ชนิดเมื่ออยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ.....	48

รูปที่	หน้า
3.21 ปริมาณ Cu(II) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบส (ก) ซาเลน (ข) ซาโลเฟนและ (ค) แสน เมื่ออยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ.....	49
ผ3.1 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์ซิลิกาที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์	59
ผ3.2 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาเจล 60 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์.....	59



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AAS	อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CMC	critical miceller concentration
CTAB	cetyltrimethylammonium bromide
EtOH	เอทานอล
FTIR	fourier transform infrared spectrometer
haen	2,2'-{ethane-1,2-diylbis[nitrilo(1 <i>E</i>)eth-1-yl-1-ylidene]} diphenol
MeOH	เมทานอล
OAc	แอซิเตด
SPE	solid-phase extraction
salen	2,2'-{ethane-1,2-diylbis[nitrilo(<i>E</i>)methylidene]} diphenol
salophen	2,2'-{1,2-phenylenebis[nitrilo(<i>E</i>)methylidene]} diphenol
TEOS	tetraethoxysilane
XRD	x-ray diffraction
Å	angstrom
deg	degree
cps	count per second
rpm	รอบต่อนาที
%	percent

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันประเทศไทยมีการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจสูงขึ้น ทำให้อัตราการผลิตทั้งจากภาคเกษตรกรรมและภาคอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้มีปริมาณของเสียทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ซึ่งของเสียเหล่านี้บางชนิดนั้นยากต่อการทำลายและยังเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมอีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีของโลหะหนัก ซึ่งแม้จะมีปริมาณเพียงเล็กน้อยก็อาจเป็นอันตรายต่อระบบนิเวศน์ได้ เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid-phase extraction) เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับคามนิยมเป็นอย่างมากในการนำมาใช้เป็นสารดูดซับโลหะออกจากแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อน เนื่องจากเทคนิคนี้มีข้อดี คือ ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณน้อยจึงช่วยลดอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังลดค่าใช้จ่ายหรือต้นทุนในการผลิตที่มาจากการใช้สารเคมีจำนวนมาก เทคนิคนี้สามารถนำมาประยุกต์ต่อกับเครื่องตรวจวัดได้ง่าย ทำให้สามารถทำงานได้อย่างต่อเนื่อง การวิเคราะห์จึงสะดวกและมีความรวดเร็วมากขึ้น ปัจจัยสำคัญของเทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็งขึ้นอยู่กับวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นสารดูดซับ (sorbent) ที่นิยมใช้กันมากได้แก่ ซิลิกา เนื่องจากเป็นสารที่ทนทานต่อสารเคมีและแรงกระทำเชิงกล ใช้งานได้ดีในช่วง pH ที่กว้าง และสามารถเข้ากับสารตัวอย่างที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบได้ดีโดยไม่บวม อย่างไรก็ตาม ซิลิกาที่มีขายอยู่ในเชิงการค้ายังขาดความจำเพาะเจาะจง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับใช้ในการสกัดโลหะ ดังนั้นการเพิ่มความจำเพาะเจาะจงให้กับซิลิกาจึงเป็นสิ่งจำเป็น

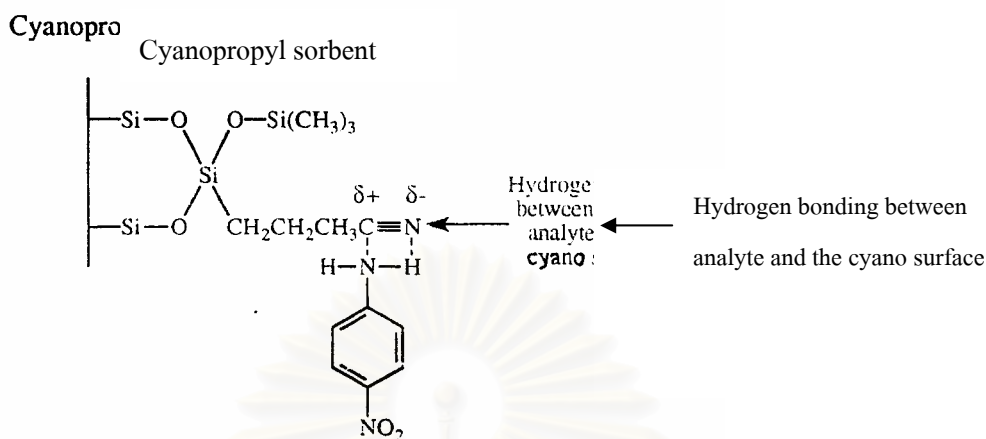
1.2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.2.1. การสกัดด้วยเฟสของแข็ง [1]

การสกัดด้วยเฟสของแข็งเป็นเทคนิคที่ใช้สารซึ่งเป็นของแข็งที่มีรูพรุน ในการทำหน้าที่ดูดซับ (adsorb) สารเป้าหมายซึ่งมักเป็นตัวถูกละลายที่อยู่ในเฟสของเหลว (liquid phase) โดยมีกลไกการดูดซับแบ่งออกได้ 4 ลักษณะ ดังนี้

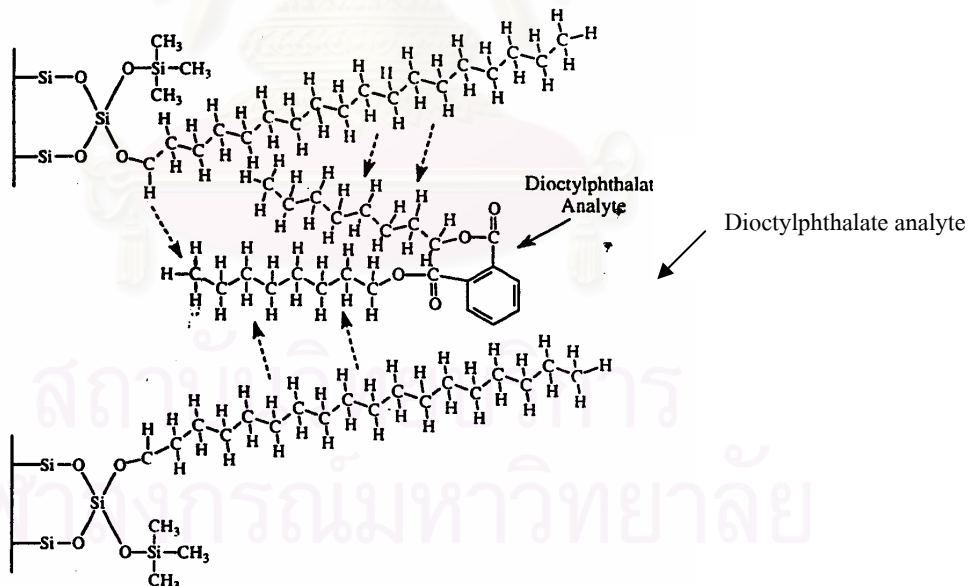
1. Normal phase SPE เป็นกลไกการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ (analyte) ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วออกจากสารตัวอย่าง (sample) ที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วน้อย โดยมีสารดูดซับ (sorbent) ซึ่งเป็นสารที่มีขั้ว ทำหน้าที่เป็นเฟสคงที่ในการแยกสาร โดยกลไกการดูดซับนั้นเกี่ยวข้องกับพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันของ analyte กับ active site ของสารดูดซับหรือเกิดผ่าน dipole-dipole

interaction ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานในลักษณะนี้ ได้แก่ ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชัน cyanopropyl (CN), aminopropyl (NH₂) และ diol (COHCOH) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานแบบ normal phase

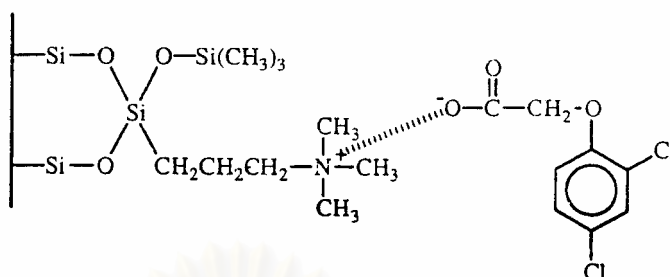
2. Reversed phase SPE เป็นกลไกการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งไม่มีขั้วออกจากสารตัวอย่างที่มีขั้ว โดยมีสารดูดซับที่ไม่มีขั้วในการทำหน้าที่แยกสารและใช้กลไกการดูดซับผ่านแรง van der Waal's ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานในลักษณะนี้ ได้แก่ ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชัน cyclohexyl, octadecyl (C-18) และ octyl (C-8) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานแบบ reversed phase

3. Ion-exchange SPE เป็นกลไกที่เกิดขึ้นในการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่มีประจุโดยอาจเป็นประจุบวกหรือประจุลบก็ได้ออกจากสารตัวอย่าง โดยสารดูดซับที่ใช้มักมีประจุตรงข้ามกับประจุของสารที่ต้องการวิเคราะห์ กลไกการทำงานของ ion-exchange SPE นี้เกิดจากแรงยึดเหนี่ยว

ระหว่างพันธะหลายชนิดร่วมกันได้แก่ hydrogen bonding, polar interaction และ van der Waal's force ตัวอย่างการดูดซับในลักษณะนี้แสดงดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ตัวอย่างสารดูดซับที่ทำงานแบบ ion-exchange

4. adsorption SPE เป็นกลไกการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารตัวอย่าง โดยสารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของสารดูดซับผ่านแรงยึดเหนี่ยวซึ่งอาจเป็น hydrophobic หรือ hydrophilic ก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารทั้งสอง

การสกัดด้วยเฟสของแข็งสามารถนำไปใช้งานทางด้าน การสกัดแยกสารและงานทางด้าน preconcentration ซึ่งวิธีการสกัดด้วยเฟสของแข็งมี 2 แบบคือ แบบแบทช์ (batch method) และแบบคอลัมน์ (column method) โดยประสิทธิภาพในการสกัดสามารถดูได้จากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับไว้บนเฟสของแข็ง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1.1) และ (1.2)

$$q = (C_i - C_e) \times L/W \quad (1.1)$$

$$D = q / C_e \quad (1.2)$$

q คือ จำนวนของโลหะที่ถูกดูดซับบนเฟสของแข็ง (mol/kg_{sorbent})

D คือ สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของโลหะ (L/kg_{sorbent})

C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะในสารละลาย (mol/L)

C_e คือ ความเข้มข้นของโลหะในสารละลายที่ภาวะสมดุล (mol/L)

L คือ ปริมาตรของสารละลาย (L)

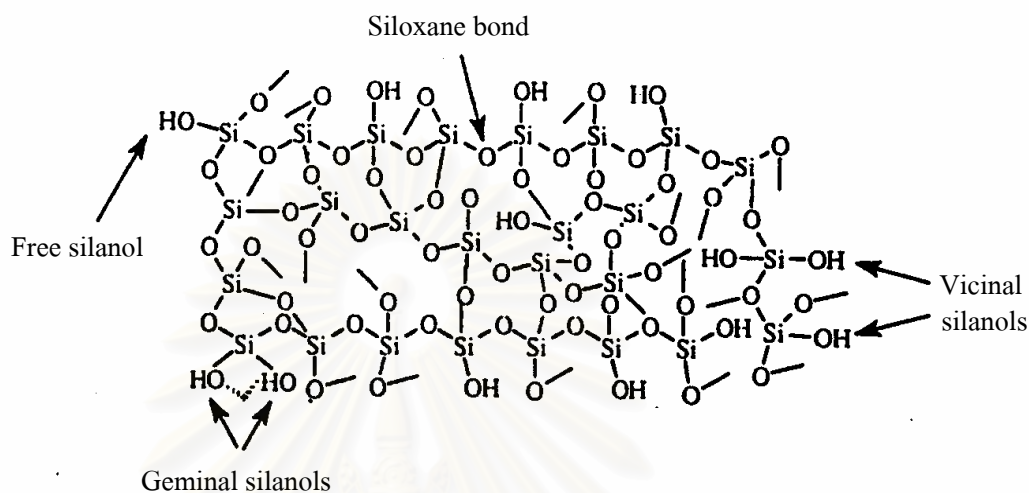
W คือ น้ำหนักของสารดูดซับ (kg)

1.2.2. ซิลิกา

1.2.2.1. ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับซิลิกา

ซิลิกา (SiO₂) ประกอบด้วยซิลิกอนและออกซิเจนจัดเรียงตัวในรูปแบบทรงแปดหน้า (tetrahedral) แผ่ขยายออกไป 3 มิติ จนเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่แข็งแรง มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งที่มีรูพรุน (pore) ซิลิกาประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ 2 หมู่ ได้แก่ siloxane bond (Si-O-Si) และ silanol group (Si-OH) โดยเฉพาะ silanol group จัดเป็นหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนๆ ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคุณสมบัติที่ดีในข้อนี้ไปใช้ประโยชน์ในการแยกสาร ดังจะเห็นได้จากการนำซิลิกามาใช้เป็นเฟสคงที่ในคอลัมน์เพื่อใช้งานทางด้านโครมาโทกราฟีกันอย่างแพร่หลาย โดยหมู่ silanol ยังสามารถแบ่งออกได้เป็น free silanol, geminal silanol และ vicinal silanol ดังรูปที่ 1.4



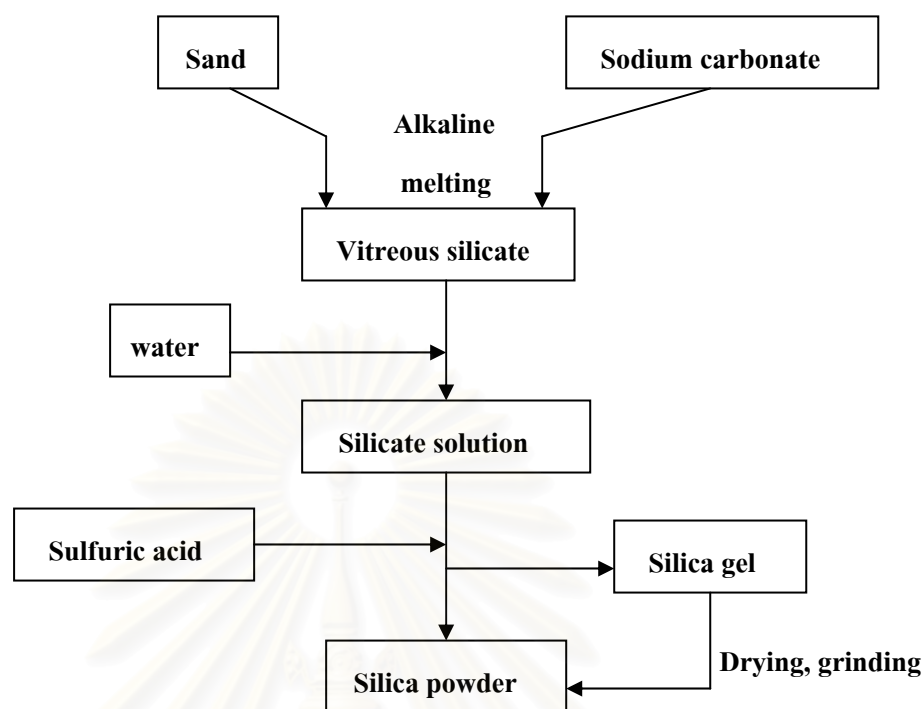
รูปที่ 1.4 ลักษณะ โครงสร้างของซิลิกา [1]

โดยทั่วไป ซิลิกาสามารถแบ่งออกเป็นประเภทต่างๆ ได้อีกขึ้นอยู่กับเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น

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

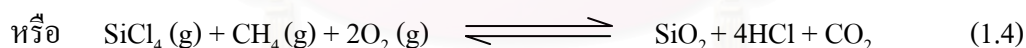
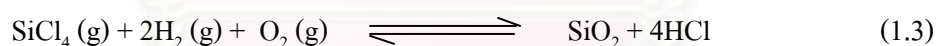
1.2.2.2. การสังเคราะห์ซิลิกา

โดยทั่วไป การสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรม [2] ทำได้โดยการนำทรายมาหลอมรวมกับโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อให้เกิดเป็น โซเดียมซิลิเกตซึ่งละลายน้ำได้ จากนั้นจึงทำสารละลายให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริก จะได้ซิลิกาที่มีลักษณะเป็นผงเกิดขึ้น (รูปที่ 1.5)



รูปที่ 1.5 วิธีการสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรม

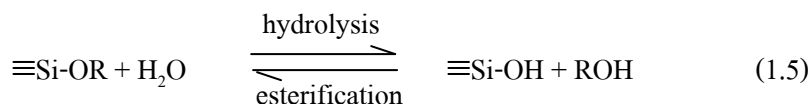
การสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรมอีกวิธีหนึ่ง ทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอระเหยของซิลิกอนเตตระคลอไรด์ตามสมการที่ (1.3) หรือ (1.4)



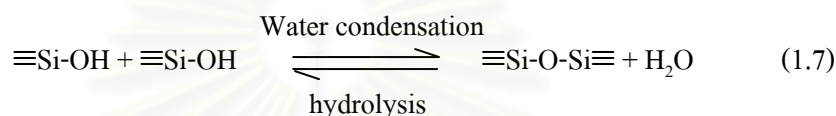
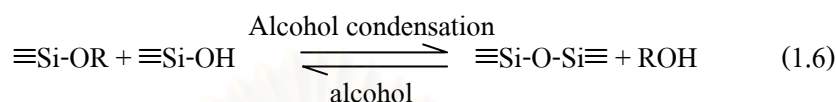
อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสมต่อการเตรียมซิลิกาเพื่อใช้เป็นสารดูดซับในลิควิดโครมาโทกราฟี เนื่องจากได้ซิลิกาที่มีขนาดเล็กมากและไม่มีรูพรุน

นอกจากนั้น ซิลิกายังสามารถเตรียมได้โดยอาศัยกระบวนการโซล-เจลของซิลิกอนอัลคอกไซด์ [3] โดยมีปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำกับซิลิกอนอัลคอกไซด์โดยหมู่แอลคิล (alkyl) ของซิลิกอนอัลคอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ silanol group และได้แอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม (สมการที่ 1.5) ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



2. ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดย silanol group ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น (สมการที่ 1.6) หรือทำปฏิกิริยากันเอง (สมการที่ 1.7) ทำให้ได้ siloxane bond



สำหรับสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกา ได้แก่ tetraethoxysilane (TEOS) โดยมีตัวทำละลายได้แก่เมทานอลหรือเอทานอล ซึ่งช่วยให้ซิลิกอนอัลคอกไซด์รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำได้ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อาจเป็นกรดหรือเบสก็ได้ การสังเคราะห์แบบนี้ทำให้ได้ไมโครพอร์ซิลิกาที่มีพื้นผิวน้อย นอกจากนี้อาจมีการเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ลงไปด้วย เพื่อช่วยป้องกันการแตก (cracking) ของซิลิกาในขั้นตอนการทำให้แห้ง (drying) ถ้าเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่มากกว่าค่า Critical Miceller Concentration (CMC) ของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้นๆ จะทำให้ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้เป็นเมโซพอร์ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) ให้กับซิลิกาด้วย ในขณะที่มีการสร้างโครงร่างตาข่ายของซิลิกา โดยชนิดของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้อาจเป็น cationic surfactant เช่น cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), anionic surfactant เช่น sodium dodecyl sulfate หรือ nonionic surfactant เช่น hexadecyl eicosa เป็นต้น [4-6]

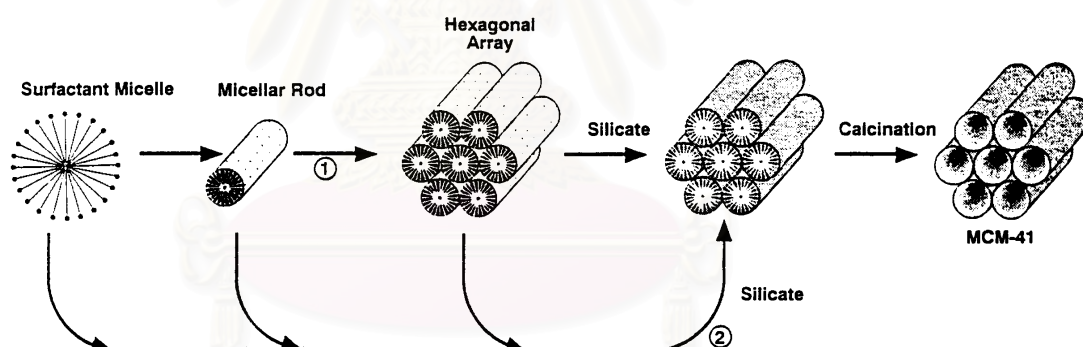
อย่างไรก็ตาม ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นี้ยังคงขาดความเฉพาะเจาะจง จึงจำเป็นต้องมีการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกาเพื่อเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการนำไปใช้งาน โดยเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกาได้แก่ เทคนิคการโคป (doping technique) [7] ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยกระบวนการ โชล-เจลช่วยในการเติมหมู่ฟังก์ชันเข้าไปในโครงร่างตาข่ายของซิลิกาในระหว่างการสังเคราะห์ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้กับโมเลกุลอินทรีย์ (ที่ทำหน้าที่เป็นหมู่ฟังก์ชันให้กับซิลิกา) ได้หลายประเภท โดยที่หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ยังคงสมบัติเดิมไว้ได้แม้อยู่ในซิลิกา

1.2.2.3. เมโซพอร์ซิลิกา

เมโซพอร์ซิลิกาได้รับการสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกในปี 1992 โดยทีมนักวิจัยจากบริษัท Mobil [8] ซึ่งได้ใช้สารลดแรงตึงผิวในการทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบสำหรับการสร้างโครงร่างตา

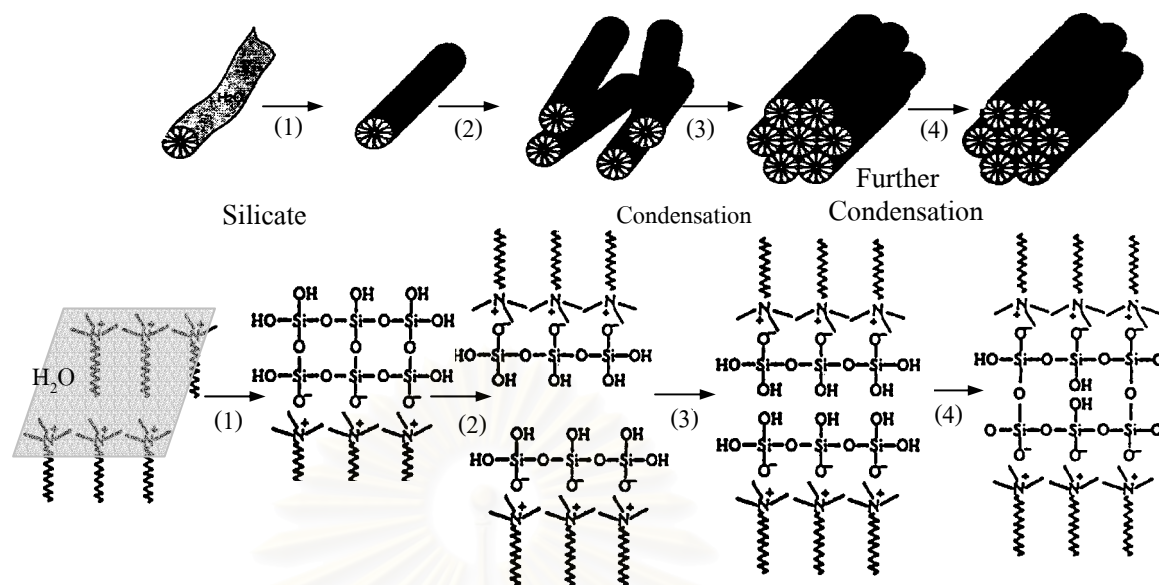
ข่ายของซิลิกา โดยเขาได้ตั้งชื่อสารกลุ่มนี้ว่า M41S ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มย่อยตามลักษณะทางสัณฐานวิทยา ได้แก่ hexagonal phase (MCM-41), cubic phase (MCM-48) และ lamellar phase (MCM-50) โดยสารเหล่านี้ล้วนมีรูพรุนขนาดกลางตั้งแต่ 2 nm ถึง 10 nm มีพื้นที่ผิวสูงมาก ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างมีระเบียบและมีการกระจายตัวอยู่ในช่วงที่แคบ ต่อมา ได้มีนักวิจัยหลายคนเสนอกลไกการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซิลิกาไว้ดังนี้

Beck และคณะ [9] ได้เสนอกลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซิลิกาเป็น 2 แนวทาง (รูปที่ 1.6) โดยอาศัยทฤษฎี Liquid Crystal Templating (LCT Theory) กล่าวคือ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบในการเกิดโครงร่างตาข่ายของซิลิกา โดยในกลไกแบบแรก สารลดแรงตึงผิวจะมารวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ แล้วเกิดเป็นแท่ง (rod) ขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในระหว่างการสังเคราะห์ แท่งไมเซลล์เหล่านี้จะมารวมตัวกันและจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagonal array) ต่อจากนั้น เมื่อเติมซิลิกาตกลงไป ซิลิกาจะเข้าไปยึดจับรอบๆ โครงสร้างแบบหกเหลี่ยมนั้นเกิดเป็นซิลิกาที่มีการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบขึ้น ส่วนกลไกแบบที่สองนั้นเขาได้เสนอว่า โครงสร้างแบบหกเหลี่ยมนั้นเกิดขึ้นได้เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างซิลิกาที่เติมลงไปทำให้แท่งไมเซลล์ที่มีอยู่จัดเรียงตัวกันเป็นรูปแบบหกเหลี่ยม



รูปที่ 1.6 กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซิลิกาตามการเสนอของ Beck และคณะ [9]

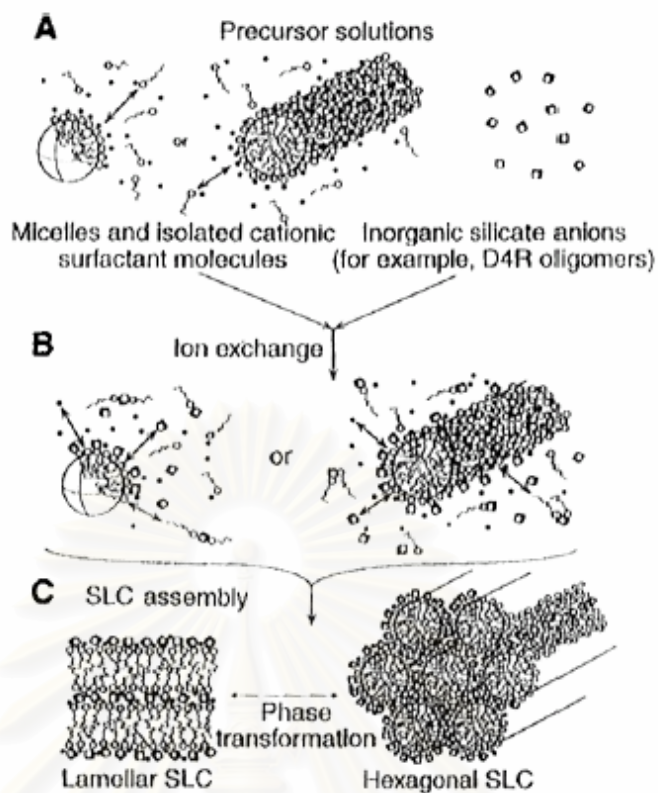
Davis และคณะ [10] ได้เสนอกลไกในการเกิดเมโซพอร์ซิลิกาว่า เกิดจาก organic micelle rod ที่จัดเรียงตัวกันอย่างมีระเบียบมารวมตัวกันแบบสุ่ม แล้วเกิดอันตรกิริยากับซิลิกาเกิดเป็นชั้น 2-3 ชั้นบริเวณพื้นผิวภายนอกของไมเซลล์ หลังจากนั้นหมู่ไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากันเองโดยอาศัยปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเกิดเป็นซิลิกาเกิดสายยาวที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (long-range order) และมีความเสถียร (รูปที่ 1.7)



รูปที่ 1.7 กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซิลิกาตามการเสนอของ Davis และคณะ[10]

Stucky และคณะ [11] ได้เสนอกฎในการเกิดเมโซพอร์ซิลิกาว่า เกิดจากการรวมตัวกันของสารอินทรีย์ที่เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบในการเกิดโครงสร้างตาข่ายกับสารอนินทรีย์ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกา โดยเขาได้แบ่งกระบวนการเกิดออกเป็น 3 ขั้นตอน เริ่มจากการที่โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวกับโมเลกุลของสารอนินทรีย์มารวมตัวกันในลักษณะของ ion pair จากนั้น ion pair ดังกล่าวจะเกิดการสร้างตัวเป็น mesophase ขึ้น และในขั้นตอนสุดท้ายสารจะเกิดการควบแน่นกลายเป็นซิลิกาที่มีโครงสร้างที่แข็งแรง ซึ่งอาจมีลักษณะเป็น lamellar phase หรือ hexagonal phase ก็ได้ โดยโครงสร้างทั้งสองแบบนี้สามารถเปลี่ยนกลับไปมาได้ ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวสรุปได้ดังรูปที่ 1.8

จากกลไกดังกล่าว จะเห็นได้ว่ากระบวนการในการรวมตัวกันระหว่างสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกานั้นจะต้องมีประจุที่สามารถรวมกันได้ ผู้วิจัยคณะนี้จึงได้เสนอรูปแบบในการรวมกันของสารลดแรงตึงผิวกับสารอนินทรีย์ไว้ 4 แบบดังแสดงในรูปที่ 1.9 [12] โดยในสองรูปแบบแรก เกิดจากการรวมตัวกันโดยตรงระหว่างสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้มีขั้วต่างกัน ในขณะที่สองรูปแบบหลังนั้นต้องอาศัย counter ion ในการทำหน้าที่เป็นตัวกลางด้วย เพื่อช่วยให้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ซึ่งมีประจุเหมือนกันสามารถรวมกันได้ โดยตัวกลางที่นิยมใช้ เช่น ไอออนของโลหะแอลคาไลซึ่งเป็นตัวกลางที่มีประจุบวก (M^+) และแฮไลด์ไอออน ซึ่งเป็นตัวกลางที่มีประจุลบ (X^-)



รูปที่ 1.8 กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซิลิกาตามการเสนอของ Stucky และคณะ [11]

	<i>Surfactant</i>		<i>Inorganic solution species</i>		<i>Examples</i>
Direct pathways	1) Cationic	+	Anionic	$S^{+}I^{-}$	Antimony oxide Tungsten oxide (pH<7) M41S, MCM-48
	2) Anionic	+	Cationic	$S^{-}I^{+}$	Iron oxide Lead oxide Aluminum oxide
Mediated pathways	3) Cationic	+	Cationic	$S^{+}X^{-}I^{+}$	Silica (pH<2) Zinc phosphate (pH<3)
	4) Anionic	+	Anionic	$S^{-}M^{+}I^{-}$	Zinc oxide (pH>12.5)

รูปที่ 1.9 รูปแบบทั้งสี่ในการรวมกันของสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ในการสังเคราะห์สารที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ [12]

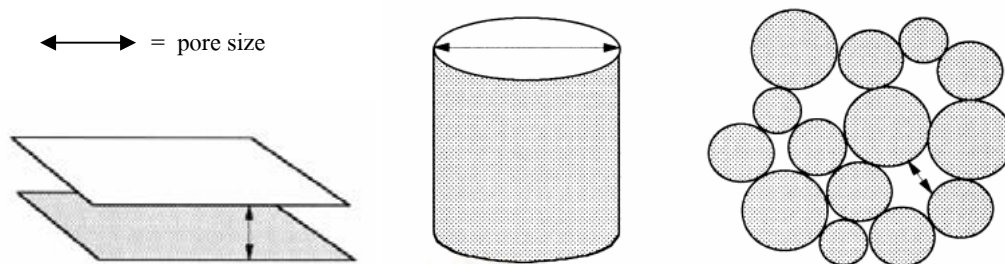
1.2.3. การศึกษาลักษณะทางกายภาพของซิลิกา

1.2.3.1. พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน

1.2.3.1.1. ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับรูพรุน

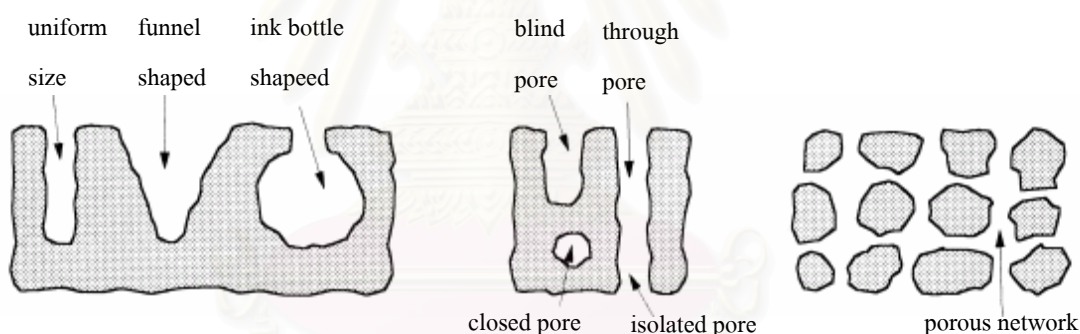
รูพรุนสามารถแบ่งออกได้หลายชนิดขึ้นอยู่กับเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น แบ่งตามรูปร่างทางเรขาคณิต (รูปที่ 1.10) ได้แก่ รูพรุนที่เกิดจากแผ่นบาง (slits shape pore) ซึ่งพบมากใน activated

clay รูพรุนที่มีรูปทรงกระบอก (cylinder shape pore) ซึ่งพบในออกไซด์บางประเภท เช่น อลูมินา, แมกนีเซียม เป็นต้น และรูพรุนที่เกิดจากช่องว่าง (void) ระหว่างอนุภาค เช่น ซิลิกา เป็นต้น



รูปที่ 1.10 ชนิดของรูพรุนตามรูปร่างทางเรขาคณิต [13]

รูพรุนอาจมีลักษณะเดียวกันตลอด (uniform size) หรืออาจมีลักษณะเหมือนอูโมงค์ (funnel shape) หรือมีลักษณะคล้ายขวดหมึก (ink bottle shape) โดยรูพรุนดังกล่าวอาจเป็นรูปิด (close pore) รูเปิดเพียงทางเดียว (blind pore) หรือรูเปิดผ่านตลอด (through pore) ซึ่งรูพรุนเหล่านี้อาจแยกออกเป็นอิสระจากรูพรุนอื่น (isolate pore) หรืออาจมีการเชื่อมโยงติดต่อกับรูพรุนข้างเคียงเกิดเป็น pore network ขึ้น (รูปที่ 1.11)



รูปที่ 1.11 ลักษณะของรูพรุน [13]

1.2.3.1.2 .เทคนิคที่ใช้ในการบอกลักษณะและขนาดของรูพรุน รวมทั้งการหาพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกา [13,14]

ก. Adsorption isotherm

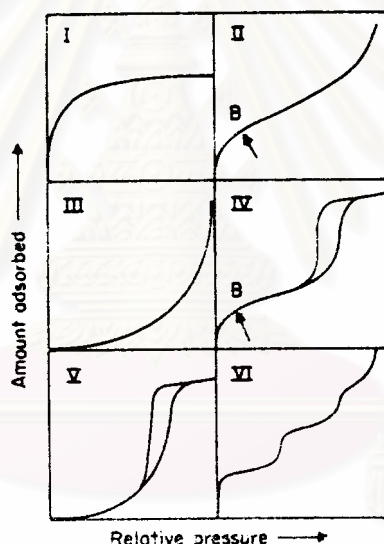
เทคนิคที่เป็นที่นิยมใช้ในการบอกลักษณะและขนาดของรูพรุน รวมทั้งการหาพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกา ได้แก่ เทคนิค Nitrogen sorption analysis โดยลักษณะของรูพรุนสามารถพิจารณาได้จากรูปแบบของ N_2 adsorption-desorption isotherm ซึ่งสามารถแบ่งตาม IUPAC ได้ 6 รูปแบบ (type) ตามลักษณะโครงสร้างของรูพรุนของสารโดย isotherm เหล่านี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่างกับความดันสัมพัทธ์ ดังแสดงในรูปที่ 1.12

รายละเอียดของ isotherm แต่ละรูปแบบ เป็นดังนี้

Type I isotherm มักพบในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous solids) ซึ่งมีพื้นผิวภายนอกน้อย เช่น activated carbon, molecular sieve, zeolites และออกไซด์บางชนิด การดูดซับแก๊สจะเกิดขึ้นที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ (<0.3) และเกิดการดูดซับในลักษณะที่เป็น monolayer formation process

Type II isotherm เป็นรูปแบบ isotherm ที่เกิดจากสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (non-porous) หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous) การดูดซับที่เกิดขึ้นมักเป็นแบบ monolayer-multilayer โดยมีการหักโค้งที่จุด B ซึ่งแสดงว่าการดูดซับแก๊สในลักษณะ monolayer เสร็จสมบูรณ์แล้ว และกำลังเกิดการดูดซับในชั้นอื่นๆ (multilayer) ต่อไป

สำหรับ Type III isotherm นั้นไม่ค่อยพบบ่อยนักแต่เกิดกับบางระบบ เช่น ในกรณีของแก๊สไนโตรเจนกับโพลีเอทีลีน ซึ่งการเกิด isotherm แบบนี้อันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate จะมีบทบาทสำคัญมาก



รูปที่ 1.12 N_2 adsorption-desorption isotherm ทั้ง 6 รูปแบบ

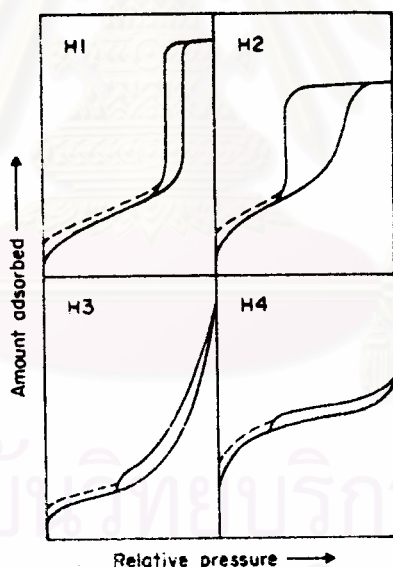
ในกรณีของ Type IV isotherm มีลักษณะเด่นที่สังเกตได้คือการมี hysteresis loop ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิด capillary condensation ในรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) ในตอนต้นที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ การดูดซับแก๊สที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ monolayer-multilayer เช่นเดียวกับที่พบใน Type II isotherm หลังจากนั้นที่ความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นการดูดซับในรูพรุนขนาดกลางจะเป็นลักษณะ multilayer จนกระทั่งถึงความดันค่าหนึ่ง จะเกิดการควบแน่นทำให้การดูดซับแก๊สเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างสารที่ให้ isotherm รูปแบบนี้ได้แก่ ออกไซด์ส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม และสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางทั้งหลาย

ส่วน Type V isotherm นั้นพบไม่บ่อยนัก ต่างกับ Type III isotherm คือ อันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate นั้นมีน้อยมากหรือแทบไม่มีเลย Type V isotherm มักพบใน porous adsorbent บางชนิดเท่านั้น

Isotherm แบบสุดท้ายได้แก่ Type VI isotherm ซึ่งมีลักษณะเป็นขั้นบันได แสดงถึงการดูดซับในลักษณะ multilayer ที่มีลักษณะเป็นชั้นๆ บนพื้นผิวที่เป็น uniform non-porous หรือเป็น uniform ultramicroporous โดยความชันของแต่ละชั้นจะขึ้นกับระบบและอุณหภูมิที่ใช้ นอกจากนั้น ความสูงในแต่ละชั้นจะแสดงถึงความสามารถในการดูดซับของแก๊สในแต่ละ monolayer ตัวอย่างของระบบที่ทำให้ isotherm รูปแบบนี้ได้แก่ การดูดซับแก๊สอาร์กอนหรือคริปทอน บน graphitized carbon blacks ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว

ข. Adsorption hysteresis

จากที่ทราบกันแล้วว่า hysteresis loops ใน isotherm จะพบได้เมื่อมี capillary condensation เกิดขึ้นในโครงสร้างของสารที่เป็น mesoporous โดย hysteresis loops เหล่านี้แบ่งออกถึงรูปร่างของรูพรุนที่แตกต่างกัน โดยแบ่งออกได้ 4 ชนิดตาม IUPAC ดังนี้ (รูปที่ 1.13)



รูปที่ 1.13 hysteresis loops ทั้ง 4 ชนิด

Type H1 และ H2 hysteresis มักพบกับอนุภาคที่มีรูพรุนในลักษณะที่เป็น cylindrical channel หรือเกิดกับรูพรุนที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลม โดย Type H1 จะเกิดกับรูพรุนที่มีขนาดและรูปร่างเหมือนกันหมด (uniform size and shape) ในขณะที่ H2 เกิดกับรูพรุนที่มีขนาดและรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอทั้งหมด (nonuniform size and shape) hysteresis ทั้ง 2 แบบนี้พบในรูพรุนที่เป็นแบบ cylindrical และ ink-bottle shape

สำหรับ Type H3 และ H4 hysteresis เกิดกับรูพรุนที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคในลักษณะที่ทำให้เกิด slit shaped pores (อนุภาคมักมีรูปร่างเป็นแผ่นหรือเป็นอนุภาคที่มีมุม เช่น ลูกบาศก์) โดยอาจมีขนาดและรูปร่างแบบเดียวกันหมด (Type H4) หรือมีขนาดและรูปร่างแตกต่างกันออกไป (Type H3)

ค. การหาพื้นที่ผิว

การหาพื้นที่ผิวของซิลิกา ทำได้โดยอาศัยวิธีการของ BET (Brunauer-Emmett-Teller) โดยอาศัยสมการ BET ที่อยู่ในรูปสมการเส้นตรงดังนี้

$$\frac{P}{n(P_0-P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1) P}{n_m C P_0} \quad (1.8)$$

เมื่อ n คือ ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P/P_0
 n_m คือ monolayer capacity
 C คือ enthalpy of adsorption ที่การดูดซับขั้นแรก

จากสมการดังกล่าวนำค่า n_m มาประยุกต์ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวของซิลิกาได้ตามสมการที่ (1.9) และ (1.10)

$$A(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (1.9)$$

$$a(\text{BET}) = A(\text{BET})/m \quad (1.10)$$

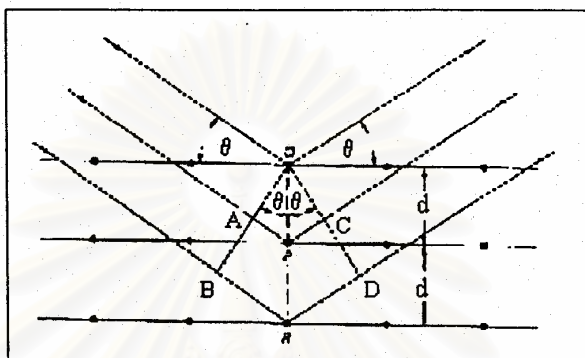
เมื่อ $A(\text{BET})$ คือ พื้นที่ผิวโดยรวมของสารดูดซับ
 $a(\text{BET})$ คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับ
 L คือ Avogadro constant
 m คือ มวลของสารดูดซับ
 a_m คือ 0.162 nm^2 ที่ 77 K (เมื่อใช้แก๊สไนโตรเจนในการทดลอง)

1.2.3.2. ความเป็นผลึก

การศึกษาลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซิลิกานั้น ทำได้โดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน (X-ray powder diffraction หรือ XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุโดยไม่ทำลายวัสดุนั้น เทคนิคนี้นิยมใช้เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์

การที่จะเห็นโครงสร้างของโมเลกุลซึ่งมีขนาดเล็กมากในระดับ 10^{-8} เมตร ถึง 10^{-10} เมตร จำเป็นต้องใช้แสงที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงหรือน้อยกว่าขนาดของอะตอม แสงที่มีความยาวคลื่นดังกล่าวได้แก่ รังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสี

เอ็กซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอ็กซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอมซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 1.14 ลำรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนในลักษณะเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่อย่างเป็นระเบียบและห่างเท่าๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้จะมีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนในเกรตติง



รูปที่ 1.14 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยผลึก [15]

ข้อมูลที่ได้จากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของ Bragg (2θ) กับความเข้ม (I , intensity) ของรังสีที่เลี้ยวเบน ซึ่งอาจอยู่ในรูปของค่า I หรือ I/I_0 ก็ได้ โดยที่ I_0 เป็นความเข้มของรังสีเอ็กซ์ในพีกที่มีความเข้มสูงที่สุด โดยให้พีกที่มีความเข้มสูงที่สุดมีค่า $I/I_0 = 100$ จากค่า 2θ สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม (d) ในโครงสร้างผลึกได้จากสมการของ Bragg [สมการ 1.11] ซึ่งระยะระหว่างชั้นนี้เป็นค่าเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.11)$$

เมื่อ	n	คือ	เลขจำนวนเต็ม
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
	d	คือ	ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึกที่วิเคราะห์
	θ	คือ	มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนหรือมุมระหว่างรังสีเอ็กซ์กับระนาบของแลตทิซ (lattice plane)

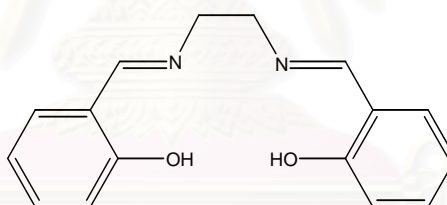
ในงานวิจัยนี้ ได้นำเทคนิค XRD มาใช้ในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเมโซพอร์รัสซิลิกาเพื่อพิสูจน์ว่าเมโซพอร์รัสซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นผลึก (crystalline) หรือเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous) โดยทั่วไปถ้าเป็นวัสดุอสัณฐานจะไม่ปรากฏพีกใดๆ ในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรม ถ้าสารมีโครงสร้างเป็นผลึกจะพบพีกปรากฏในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมที่มีลักษณะต่างๆ กัน อันเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างในสารแต่ละชนิด

1.2.4. สารอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซีลีกา (Doping molecules)

โมเลกุลอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซีลีกาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ โมเลกุลอินทรีย์ประเภท Schiff's base ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างแอโรเมติกเอมีนกับแอลดีไฮด์หรือคีโตน โดยมีพันธะเคมีที่สำคัญคือพันธะ C=N โมเลกุล Schiff's base นี้มีลักษณะเป็นทетระเดนเตลิกแลนด์และสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิด เช่น Co(II), Mn(II), Fe(II), Ti(IV), Ni(II) และ Cu(II) เป็นต้น [16-18] โดยชนิดของโมเลกุล Schiff's base ที่นำมาใช้ในการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซีลีกาในงานวิจัยนี้มี 3 ชนิด ได้แก่

1.2.4.1. 2,2'-{ethane-1,2-diylbis[nitrilo(*E*)methylidene]}diphenol [ซาเลน (salen)]

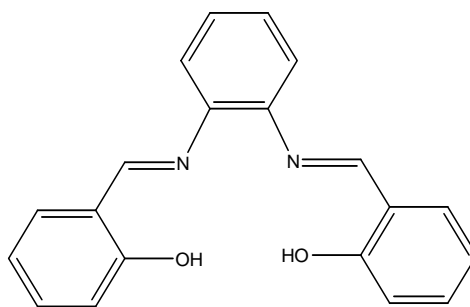
ซาเลนมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง มีมวลโมเลกุล 268.32 จุดหลอมเหลวอยู่ระหว่าง 133.1-133.4 °C มีสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 1.15 ซาเลนเป็นทетระเดนเตลิกแลนด์ สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิด ตัวอย่างงานวิจัยที่มีการนำซาเลนไปใช้ประโยชน์ด้านการสกัด เช่น งานวิจัยของ Shamsipur และคณะ [19] ได้ทำการเติมหมู่ฟังก์ชันซาเลนให้แก่ซีลีกาที่มีลักษณะเป็นแผ่นเมมเบรน (silica membrane disk) โดยใช้วิธีอิมเพกเนชัน แล้วนำซีลีกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนนี้ไปสกัด Cu(II) จากน้ำตัวอย่าง ผลการศึกษาพบว่าเมื่อใช้ซีลีกาชนิดนี้ 5 mg สามารถสกัด Cu(II) ออกจากน้ำตัวอย่างปริมาณ 50 ml ได้ถึง 10 µg



รูปที่ 1.15 สูตรโครงสร้างของซาเลน

1.2.4.2. 2,2'-{1,2-phenylenebis[nitrilo(*E*)methylidene]}diphenol [ซาโลเฟน (salophen)]

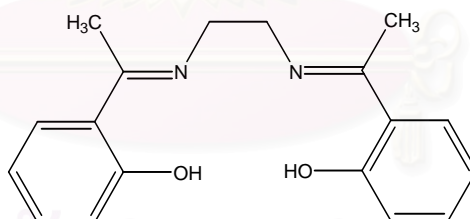
ซาโลเฟนเป็นของแข็งสีส้ม มีมวลโมเลกุล 316.22 จุดหลอมเหลวอยู่ระหว่าง 168.0-168.4 °C มีสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 1.16 ซาโลเฟนสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะแทรนซิชันได้หลายชนิด เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร และมักถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ชนิดต่างๆ [20]



รูปที่ 1.16 สูตร โครงสร้างของซาโลเฟน

1.2.4.3. 2,2'-(ethane-1,2-diylbis[nitrilo(1E)eth-1-yl-1-ylidene]}diphenol [แชน (hean)]

แชนมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองคล้ายปลายเข็ม มีมวลโมเลกุล 296.20 จุดหลอมเหลวอยู่ระหว่าง 203.5-204.3 °C มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1.17 แชนสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะทรานซิชันหลายๆ ชนิดได้ ตัวอย่างการนำแชนไปใช้ประโยชน์ในการสกัดโลหะ เช่น งานวิจัยของ Hirayama และคณะ [21] เป็นการศึกษาหาค่า pH ที่เหมาะสมต่อการสกัด Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II), Ni(II), Pb(II) และ Cd(II) ในน้ำของสารละลายแชนในคลอโรฟอร์ม ซึ่งสารละลายแชนดังกล่าวสามารถสกัด Cu(II) และ Ni(II) ได้ 100% ที่ pH 3 และ pH 9 ตามลำดับ และสกัด Co(II) ได้ 34% ที่ pH 8 ในขณะที่ Zn(II) และ Cd(II) ถูกสกัดได้เล็กน้อยที่ pH ตั้งแต่ 6 ขึ้นไป ส่วน Mg(II) และ Pb(II) ไม่ถูกสกัดเลย



รูปที่ 1.17 สูตร โครงสร้างของแชน

1.2.5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เทคนิคการโอบที่ใช้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกาได้รับการตีพิมพ์ในปี 1992 โดย Lev ได้ใช้เทคนิคนี้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันจำพวกสี่ข้อมให้แก่ซิลิกาขณะที่ทำการสังเคราะห์ซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล [7]

ต่อมา Mokaya [22] ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาโดยใช้เมโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงในการทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกาโดยในตอนต้นเขาได้สังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาก่อน (parent mesoporous silica) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารเป็น $1\text{SiO}_2 :$

0.25CTAB : 0.2TMAOH : 40H₂O แล้วจึงนำเมโซพอร์สซิลิกาที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงนำเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาไปใช้เป็นสารตั้งต้นซิลิกาในการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาครั้งที่สอง (recrystallized silica) ต่อไปโดยใช้อัตราส่วนเดียวกันกับตอนต้น และจากการศึกษาลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสองชนิดด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่า การจัดเรียงตัวของ parent mesoporous silica เป็นต้นแบบของการจัดเรียงตัวของ recrystallised silica แต่ recrystallised silica มีความเป็นผลึกสูงกว่าและมีการจัดเรียงตัวที่ดีกว่า อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาลักษณะรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของซิลิกาทั้งสองชนิดด้วยเทคนิค N₂ sorption analysis พบว่า ทั้ง parent mesoporous silica และ recrystallized silica มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 44 - 45 Å และมีการกระจายรูพรุนอยู่ในช่วงที่แคบ (narrow pore size distribution)

งานวิจัยของ Diaz และคณะ [23] เกี่ยวกับการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นโซเดียมซิลิเกตและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำละลาย โดยมีอัตราส่วนของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็น 1 SiO₂ : 0.25 Na₂O : 0.65 CTAB : 4.7 EtOH : 120 H₂O ซึ่งเมโซพอร์สซิลิกาที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนัล นอกจากนี้ ยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมเมโซพอร์สซิลิกาภายใต้ภาวะที่เป็นเบสโดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำละลาย เช่นงานวิจัยของ Wei และคณะ [24] ซึ่งทำการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาโดยใช้ D-glucose เป็นสารตั้งต้นแบบและใช้อัตราส่วนของสารต่างๆ ในการสังเคราะห์เป็น 1 TEOS : 0.01 NaOH : 0.01 D-glucose : 3.07 EtOH : 2.5 H₂O หลังจากนั้นจึงได้ทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี N₂ sorption analysis ปรากฏว่าซิลิกาที่เตรียมได้มี Isotherm แบบ type IV ซึ่งแสดงความเป็นเมโซพอร์สซิลิกาและมีพื้นที่ผิวสูงถึง 800 m²/g

สำหรับงานวิจัยของ Boos และคณะ [4] ได้ทำการเติมหมู่ฟังก์ชัน 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP) ให้แก่ซิลิกาด้วยวิธีการโคปผ่านกระบวนการโซล-เจล เพื่อใช้เป็นสารดูดซับสำหรับการสกัดโลหะแตรนซิชัน โดยในการสังเคราะห์ได้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารเป็น 1 TEOS : 140 H₂O : 13 CH₃OH : 0.18 CTAB : 0.06 HPMSP และพบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 960 m²/g มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบและเป็นเมโซพอร์สซิลิกา และเมื่อนำเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชัน HPMSP นี้ไปศึกษาความสามารถในการสกัด Cu(II) ที่อยู่ในสารละลาย 0.1 M NaNO₃ และที่ pH 2 พบว่าซิลิกานีชนิดดังกล่าวสามารถสกัด Cu(II) ได้ถึง 0.20 mol/kg

ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวกับการนำสารที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสไปใช้ประโยชน์ในงานด้านการสกัด เช่น

Ezzat และคณะ [25] ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกา และใช้วิธีการฟิงในการเติมหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสที่แตกต่างกัน 4 ชนิด ได้แก่ mono-naphthaldehyde, bis-naphthaldehyde, mono-

salicylaldehyde และ bis-salicylaldehyde Schiff's base ให้แก่ซัลลิกา แล้วนำซัลลิกาที่เตรียมได้ไปศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะ 6 ชนิด ได้แก่ Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) และ Pb(II) ผลการศึกษาพบว่า ความสามารถในการสกัดโลหะของซัลลิกานั้นขึ้นอยู่กับ pH และเวลาในการสกัด นอกจากนี้ซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชัน mono-naphthaldehyde และ mono-salicylaldehyde สามารถสกัดโลหะได้ดีเรียงตามลำดับดังนี้ $Cu(II) > Fe(III) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II) > Ni(II)$ โดยปริมาณ Cu(II) ที่ถูกสกัดได้มีค่า 0.957 mmol/g ในขณะที่ซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชัน bis-naphthaldehyde และ bis-salicylaldehyde สามารถสกัด Cu^{2+} ได้เพียง 0.429 mmol/g และสกัดโลหะอื่นๆ ได้ตามลำดับดังนี้ $Fe(III) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cd(II)$

ในงานวิจัยของ Khaled และคณะ [26] เกี่ยวกับการสังเคราะห์ซัลลิกามีหมู่ N-propylsalicylaldehyde โดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง tetraethoxysilane (TEOS) และ 3-aminopropyltrimethoxysilane แล้วจึงนำซัลลิกาที่เตรียมได้ไปทำการสกัดโลหะ 5 ชนิด ได้แก่ Cd(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II) และ Pb(II) และพบว่าซัลลิกามีความสามารถในการสกัดโลหะทั้ง 5 ชนิดที่มีอยู่ในน้ำตัวอย่างได้มากกว่า 95%

จากงานวิจัยที่ผ่านมา จะเห็นได้ว่ายังไม่มียานวิจัยใดที่เกี่ยวข้องกับการนำเทคนิคการโคปมาใช้เป็นวิธีการเติมหมู่ฟังก์ชันซัลลิกาเพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงให้แก่ซัลลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล นอกจากนี้ ยังพบว่าการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซัลลิกาสารตั้งต้นซัลลิกาที่เป็นเมโซพอร์ซซัลลิกาที่ผ่านการเผา หรือจากสารจำพวกเททระอัลคอกซิลเลน แล้วใช้ตัวทำละลายเป็นเมทานอลหรือเอทานอลก็ได้ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาถึงปัจจัยด้านสารตั้งต้นและตัวทำละลายที่มีผลต่อการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชันซัลลิกา แล้วนำซัลลิกาที่เตรียมได้ไปประยุกต์กับการสกัดโลหะด้วยเทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็ง รวมทั้งศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสกัดโลหะของเมโซพอร์ซซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชันซัลลิกาดังกล่าว

1.2.6. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชันซัลลิกา
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอร์ซซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชันซัลลิกา
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการสกัดโลหะของเมโซพอร์ซซัลลิกามีหมู่ฟังก์ชันซัลลิกา

บทที่ 2

การทดลอง

2.1. อุปกรณ์และสารเคมี

2.1.1. อุปกรณ์

ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Hewlett Packard 8453)
อะตอมมิกแอปซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Perkin AAnalyst 100)
ฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Nicolet Impact 410)
เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (Rigaku x-ray diffractometer)
เครื่องเขย่า (Ratek OM11)
เตาเผา (Carbolite RHF 1600)
เครื่องเซนตริฟิวจ์ (Sanyo Centaur)
ตู้อบ (Memmert)
พีเอช มิเตอร์ (Denver Instrument Model 215)
เครื่องคนแม่เหล็กชนิดให้ความร้อน
เครื่องคนแม่เหล็ก
เครื่องทำน้ำแข็งไอออน (Millipore ZMQS5V00Y)
เครื่องแก้วพื้นฐานที่มีในห้องปฏิบัติการ

2.1.2. สารเคมี

tetraethoxysilane (TEOS), Fluka
hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), Fluka
salen, สังเคราะห์โดย พรมณี ขำเลิศ [27]
salophen, สังเคราะห์โดย พรมณี ขำเลิศ [27]
hean, สังเคราะห์โดย พรมณี ขำเลิศ [27]
ซิลิกาเจล 60 (silica gel 60), Merck
โคบอลต์ไนเตรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Fluka
โคบอลต์แอสซิเตด ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Fluka
แมงกานีสแอสซิเตด ($\text{Mn}(\text{OAc})_2$), Fluka
แมงกานีสไนเตรต ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Fluka
แอมโมเนียมเฟอร์รัสซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Merck

เฟอริกไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Fluka

คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Fluka

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), Merck

โซเดียมไนเตรต (NaNO_3), Carlo erba

กรดไนตริก (HNO_3), Merck

เอทานอล (EtOH), Merck

เมทานอล (MeOH), Merck

น้ำจืดไอออน ($>18 \text{ M}\Omega/\text{cm}^3$ deionized water from Millipore system)

2.2. วิธีการทดลอง

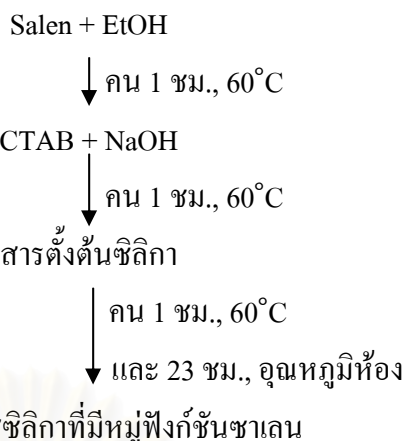
2.2.1. การสังเคราะห์

2.2.1.1. การสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (salen) จากสารตั้งต้นซิลิกาชนิดต่างๆโดยใช้ EtOH เป็นตัวทำละลาย

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนนี้ ใช้ CTAB ในการทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) ใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ EtOH เป็นตัวทำละลาย โดยได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดสารตั้งต้นซิลิกาที่ใช้ในการสังเคราะห์จำนวน 2 ชนิด คือ เมโซพอร์ซซิลิกาที่ผ่านการเผา (calcined mesoporous silica) และซิลิกาที่มีขายทางการค้าซึ่งได้แก่ซิลิกาเจล 60

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนในแต่ละครั้ง ใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารต่อการสังเคราะห์ซิลิกาเจล 1 โมลเป็น $1 \text{ SiO}_2 : 140 \text{ H}_2\text{O} : 0.09 \text{ CTAB} : 13 \text{ EtOH} : 0.09 \text{ salen}$ โดยน้ำอยู่ในรูปของ 0.1 M NaOH และมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้

เติม EtOH ลงในขวดสังเคราะห์ที่บรรจุซาเลนอยู่ คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60°C หลังจากนั้นเติม CTAB และสารละลาย 0.1 M NaOH ลงในขวดดังกล่าว คนต่อที่อุณหภูมิเดียวกันอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมสารที่ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นซิลิกา (ซึ่งได้แก่ ซิลิกาที่ผ่านการเผาหรือซิลิกาเจล 60) คนที่ 60°C ต่ออีก 1 ชั่วโมงและที่อุณหภูมิห้อง 23 ชั่วโมง จากนั้นกรองซิลิกาที่ได้ด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 5 แล้วล้างด้วย $1 \times 10^{-3} \text{ M HNO}_3$ และน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง จนสารละลายที่ได้จากการกรองมีสมบัติเป็นกลาง (วัดด้วย pH meter) นำซิลิกาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่วนของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์ (ซึ่งเรียกว่าสารละลาย supernatant) และของเหลวที่ได้จากการล้างซิลิกา (ซึ่งเรียกว่าน้ำล้าง) ให้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณของซาเลนที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 265 และ 378 นาโนเมตร ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาตามที่กล่าวมาสามารถสรุปเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนผังการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์ซิลิกาที่ได้จากการเผาหรือซิลิกาเจล 60 และใช้ EtOH เป็นตัวทำละลาย

อนึ่ง ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันด้วยวิธีเดียวกัน เพื่อใช้ในการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติด้านต่างๆ ต่อไป โดยชื่อของเมโซพอร์ซิลิกาที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นสำหรับใช้ในการศึกษาในหัวข้อนี้ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชื่อของเมโซพอร์ซิลิกาที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิลิกาชนิดต่างๆ โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

ชนิดสารตั้งต้นซิลิกา	ชนิดของซิลิกา	
	ที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน	ที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน
เมโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการเผา	RNN	RNSN
ซิลิกาเจล 60	RNC	RNCS

2.2.1.2. การสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ซาโลเฟน และ แอน โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกาและใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิปเบสทั้งสามชนิดนี้ มีวิธีการสังเคราะห์เป็นไปในทำนองเดียวกันกับการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนในตอน
 2.2.1.1. ข้างต้น แต่ใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกาและใช้ MeOH เป็นตัวทำละลายแทน โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของสารในการสังเคราะห์เป็น 1 TEOS : 140 H₂O : 0.18 CTAB : 13 MeOH : 0.08 Schiff's base โดยชื่อของเมโซพอร์ซิลิกาที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นสำหรับใช้ในการศึกษาในหัวข้อนี้ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ชื่อย่อของเมโซพอร์ซซิลิกาทั้ง 4 ชนิดที่เตรียมจาก TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย

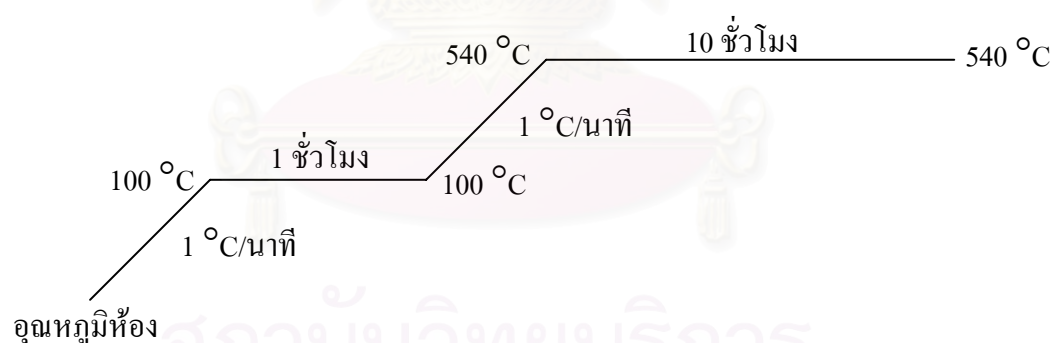
ชนิดของซิลิกา	ชื่อย่อของซิลิกา
ที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน	ND
ที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน	SB
ที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟน	SLB
ที่มีหมู่ฟังก์ชันแฮน	HB

2.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอร์ซซิลิกา

2.2.2.1. การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา

การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา ทำได้โดยอาศัยวิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) ซึ่งมีวิธีการดังนี้

ซึ่งซิลิกาที่อบที่อุณหภูมิ 110 °C จนน้ำหนักคงที่แล้ว 0.1 g ใส่ในถ้วยครุชเชิลสำหรับเผาสาร จากนั้นนำไปทำการเผา ที่อุณหภูมิ 540 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงโดยมีรูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิตามรูปที่ 2.2 หลังจากนั้นชั่งน้ำหนักของสารที่เหลืออยู่หลังการเผา



รูปที่ 2.2 รูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา

2.2.2.2 การหาปริมาณซิฟเบสในซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้ซิฟเบสหลุดออกมาได้ (accessible Schiff's base)

เนื่องจากปริมาณซิฟเบสทั้งหมดที่ถูกโคปในซิลิกา อาจมีบางส่วนที่ไม่สามารถสัมผัสกับสารละลายได้ เช่น โมเลกุลซิฟเบสที่อยู่ในรูปิด เป็นต้น ดังนั้นการหาปริมาณ accessible Schiff's base จึงอาจเป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้ทราบถึงปริมาณที่แท้จริงของซิฟเบสที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา ซึ่งการหาปริมาณ accessible Schiff's base สามารถทำได้โดยใช้วิธีการสกัดเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่

ฟังก์ชันซึฟเบสชนิดต่างๆ ด้วยตัวทำละลายผสมระหว่าง EtOH : H₂O (9 : 1, v/v) ซึ่งมีวิธีการทดลองดังนี้

เปิดตัวทำละลายผสม EtOH : H₂O (9 : 1, v/v) 10 ml ใส่ลงในขวดแก้วที่บรรจุเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซึฟเบสอยู่ 0.1 g แล้วคนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นเซนตริฟิวจ์เพื่อแยกสารละลายใสออกไปวิเคราะห์หาปริมาณซึฟเบสโดยใช้เทคนิคยูวี- วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

2.2.2.3. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกา

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกา ทำได้โดยอาศัยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR Spectroscopy) โดยนำสารตัวอย่างมาบดรวมกับ KBr แล้ววัดค่าการส่องผ่านในช่วง 4000-200 cm⁻¹ ด้วยเครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR Spectrophotometer) ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.2.4. การศึกษาความเป็นผลึกของเมโซพอร์สซิลิกา

การศึกษาความเป็นผลึกของเมโซพอร์สซิลิกาทำโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน โดยนำสารตัวอย่างอัดใส่แผ่นกระจกแล้วนำไปสแกนตั้งแต่ 1° ถึง 10° โดยใช้ความเร็วรอบในการสแกนเป็น 0.02°/นาที ด้วยเครื่อง Rigaku X-ray diffractometer ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.2.5. การหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิกา

เมโซพอร์สซิลิกาที่นำมาใช้ในการศึกษาเป็นเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) ตามวิธีในหัวข้อ 2.2.2.1. โดยการหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิกาดังกล่าว ทำได้โดยใช้วิธี Nitrogen sorption analysis และใช้เครื่อง Autosorb-1 ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร ในการตรวจวัด

2.2.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะของเมโซพอร์สซิลิกา

การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะของเมโซพอร์สซิลิกา มีวิธีการดังนี้

เปิดสารละลายโลหะ 100 ppm 25 ml ใส่ลงในขวดแก้วที่บรรจุซิลิกา 0.1 กรัม เขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าชนิดหมุนวน (orbital shaker) ที่ความเร็ว 200 rpm เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำการแยกสารละลายใสมาวัดค่า pH (ด้วย pH meter) และตรวจหาปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ในสารละลายหลังการสกัด ด้วยเครื่อง AAS เปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าเริ่มต้นก่อนการสกัด

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

3.1. เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (salen) ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิลิกาชนิดต่างๆ โดยใช้ EtOH เป็นตัวทำละลาย

3.1.1. การสังเคราะห์

การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนในหัวข้อนี้ ใช้สารตั้งต้นซิลิกาจำนวน 2 ชนิดได้แก่ เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาและซิลิกาเจล 60 และใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารในการสังเคราะห์เป็น $1 \text{ SiO}_2 : 140 \text{ H}_2\text{O} : 0.09 \text{ CTAB} : 13 \text{ EtOH} : 0.09 \text{ salen}$ ผลการศึกษาพบว่า เมื่อผสมซาเลนกับเอทานอลแล้วคนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 45 นาที ซาเลนจึงละลายได้หมดและได้สารละลายใสสีเหลือง หลังจากนั้น เมื่อเติมสารตั้งต้นซิลิกาลงไปและคนเป็นเวลา 15 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายสีเหลืองนั้นมีความขุ่นมากขึ้นอันเนื่องมาจากตะกอนซิลิกาที่เกิดขึ้นโดยซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นี้มีสีเหลือง ตามสีของซาเลนที่เป็น โมเลกุลอินทรีย์ที่ใช้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้กับซิลิกา ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารตั้งต้นซิลิกาทั้งสองชนิดอันได้แก่เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาและซิลิกาเจล 60 สามารถใช้ในการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนได้

อย่างไรก็ตาม จากการตรวจหาปริมาณซาเลนในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์ (สารละลาย supernatant) และในของเหลวที่ได้จากการล้าง (น้ำล้าง) โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์พบว่า มีซาเลนหลงเหลืออยู่ในของเหลวทั้งสองชนิดดังกล่าว ไม่ว่าจะใช้สารตั้งต้นซิลิกาในการสังเคราะห์เป็นเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาหรือซิลิกาเจล 60 ก็ตาม โดยปริมาณซาเลนที่พบในสารละลาย supernatant และในน้ำล้าง รวมทั้งปริมาณซาเลนที่ถูกโคปเข้าไปในซิลิกาได้นั้น แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปริมาณซาเลนที่ถูกตรวจพบในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์และในของเหลวที่ได้จากการล้าง รวมทั้งปริมาณซาเลนที่ถูกโคปเข้าไปในซิลิกาได้

ชนิดสารตั้งต้นซิลิกา	ชนิดซิลิกา	ปริมาณซาเลน (mmol)			ปริมาณซาเลนที่โคปได้	
		ที่ใช้ในการสังเคราะห์	ในสารละลาย supernatant	ในน้ำล้าง	(mmol)	(%)
เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา	RNNS	3.00	0.974	0.352	1.67	55.7
ซิลิกาเจล 60	RNCS	3.00	1.83	0.142	1.02	34.0

จากตารางที่ 3.1 จะเห็นได้ว่า เมื่อใช้สารตั้งต้นซลิคาเป็นเมโซพอร์สซลิคาที่ผ่านการเผา นั้นสามารถเติมซาเลนลงในเมโซพอร์สซลิคาได้ในปริมาณที่สูงกว่าในกรณีที่ใช้สารตั้งต้นซลิคาเป็นซลิคาเจด 60 ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการใช้เมโซพอร์สซลิคาที่ผ่านการเผาเป็นสารตั้งต้นซลิคา นั้น ทำให้ได้เมโซพอร์สซลิคาที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบและมีพื้นที่ผิวสูงกว่าเมโซพอร์สซลิคาที่เตรียมจากซลิคาเจด 60 (ดู 3.1.2.4. และ 3.1.2.5.)

3.1.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพ

3.1.2.1. การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซลิคา

ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซลิคาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน และในเมโซพอร์สซลิคาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ซึ่งเตรียมขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซลิคาเป็นเมโซพอร์สซลิคาที่ผ่านการเผาและซลิคาเจด 60 สามารถหาได้โดยใช้วิธีการเผา (จะเรียกว่าปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซลิคาที่หาได้จากการทดลอง) เปรียบเทียบกับปริมาณสารอินทรีย์ดังกล่าวที่หาโดยใช้วิธีการคำนวณทางทฤษฎี ให้ค่าดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซลิคาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันและเมโซพอร์สซลิคาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ทั้งที่ใช้สารตั้งต้นซลิคาเป็นเมโซพอร์สซลิคาที่ผ่านการเผาและซลิคาเจด 60

ชนิดสารตั้งต้นซลิคา	ชนิดซลิคา	ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซลิคา		ผลต่างของปริมาณสารอินทรีย์ที่หาได้เทียบกับค่าทางทฤษฎี (%)
		จากการทดลอง (%)	จากการคำนวณทางทฤษฎี* (%)	
เมโซพอร์สซลิคาที่ผ่านการเผา	RNN	37.29	29.89	24.76
	RNNS	48.31	39.41	22.58
ซลิคาเจด 60	RNC	37.65	29.89	25.96
	RNCS	38.12	36.04	5.77

* คูณวิธีคำนวณในภาคผนวก 2

จากตารางที่ 3.2 จะเห็นได้ว่า ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซลิคาทั้งสี่ชนิดที่ได้จากการทดลอง มีค่ามากกว่าปริมาณสารอินทรีย์ที่หาได้จากการคำนวณทางทฤษฎี ซึ่งผลต่างดังกล่าวน่าจะเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณน้ำที่มีอยู่ในซลิคาในลักษณะการดูดซับทางกายภาพ (physisorbed water) และทางเคมี (chemisorbed water) ซึ่งการอบซลิคาที่อุณหภูมิ 110 °C ก่อนนำซลิคาไปทำการเผา นั้น ไม่เพียงพอต่อการระเหยน้ำที่ดูดซับอยู่ทั้งสองลักษณะนี้ออกไปได้ โดยจากงานวิจัยพบว่าการกำจัด physisorbed water ออกจากซลิคาต้องใช้อุณหภูมิถึง 170 °C ในขณะที่การกำจัด chemisorbed water จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิมากกว่า 400 °C [28] นอกจากนั้น เนื่องจากในการ

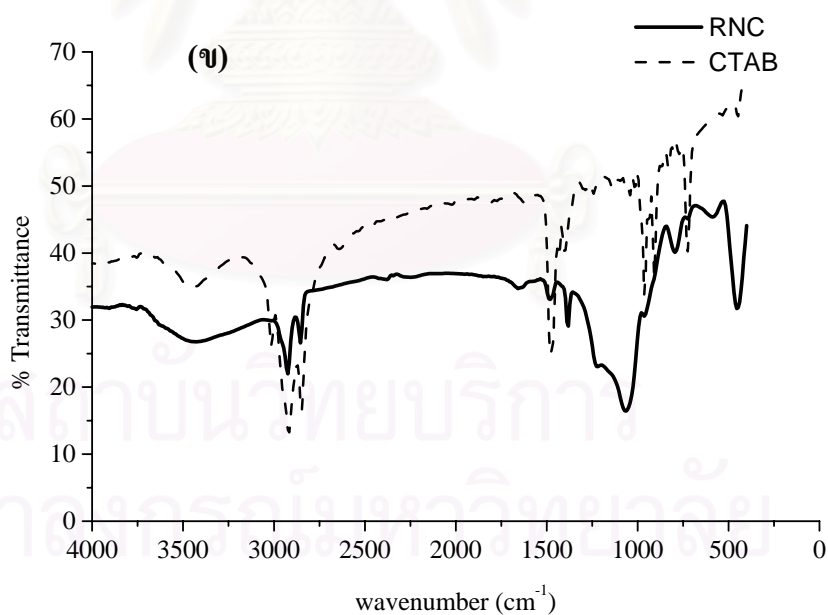
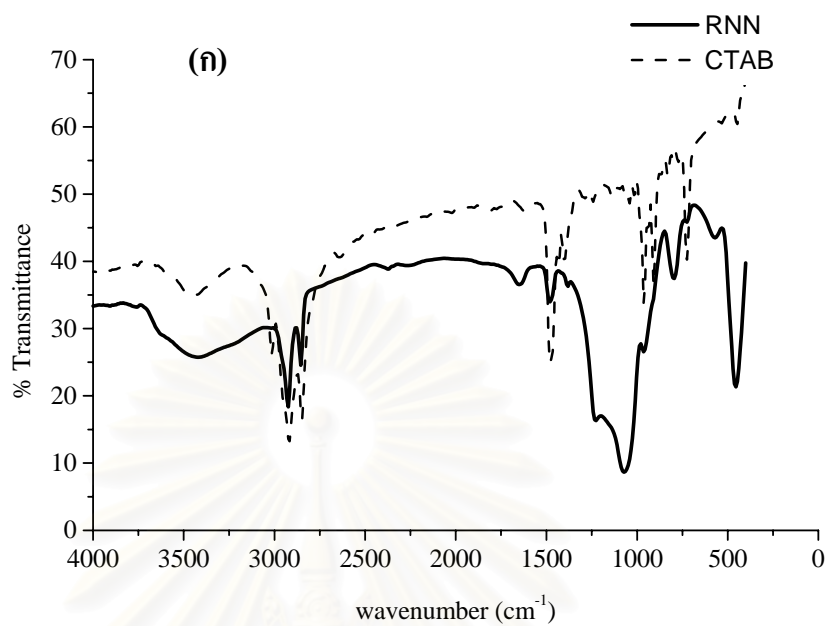
คำนวณทางทฤษฎีนั้นได้คิดปริมาณ CTAB ในรูปของ CTA^+ แต่อาจเป็นไปได้ว่า สารลดแรงตึงผิวที่หลงเหลืออยู่ในเมโซพอร์ซซิลิกาอยู่ในรูปของ CTAB (คือมี Br^- อยู่ด้วย) ดังนั้นปริมาณสารอินทรีย์ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีจึงอาจมีค่าต่ำกว่าความเป็นจริง

3.1.2.2. การหาปริมาณซาเลนในซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้ซาเลนหลุดออกมาได้ (accessible salen)

การหาปริมาณซาเลนในซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้ซาเลนหลุดออกมาได้ของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNNS และ RNCS ทำได้โดยการผสมเมโซพอร์ซซิลิกาแต่ละชนิดกับตัวทำละลายผสม $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$ (9 : 1, v/v) แล้วคนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปตรวจวัดหาปริมาณซาเลนด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลการศึกษาพบว่า มีปริมาณ accessible salen ในเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNNS อยู่ร้อยละ 71.20 ± 0.97 ส่วนในกรณีของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNCS ไม่สามารถคำนวณหาปริมาณ accessible salen ได้ เนื่องจากสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองปรากฏพีกที่ 275 nm ซึ่งไม่สอดคล้องกับลักษณะเฉพาะของสเปกตรัมซาเลนที่ปรากฏพีกที่ 256 nm และ 321 nm นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองหาปริมาณ accessible salen โดยใช้ตัวทำละลายผสม $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$ เป็น 1 : 1 (v/v) เพิ่มเติมด้วย ผลการทดลองในครั้งนี้พบว่าเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNNS และ RNCS มีปริมาณ accessible salen ร้อยละ 49.79 ± 0.68 และ 61.05 ± 1.03 ตามลำดับ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปริมาณ accessible salen นั้นนอกจากจะขึ้นกับชนิดและลักษณะของเมโซพอร์ซซิลิกาแล้ว ยังขึ้นกับตัวทำละลายที่ใช้อีกด้วย

3.1.2.3. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซซิลิกาชนิดต่างๆ

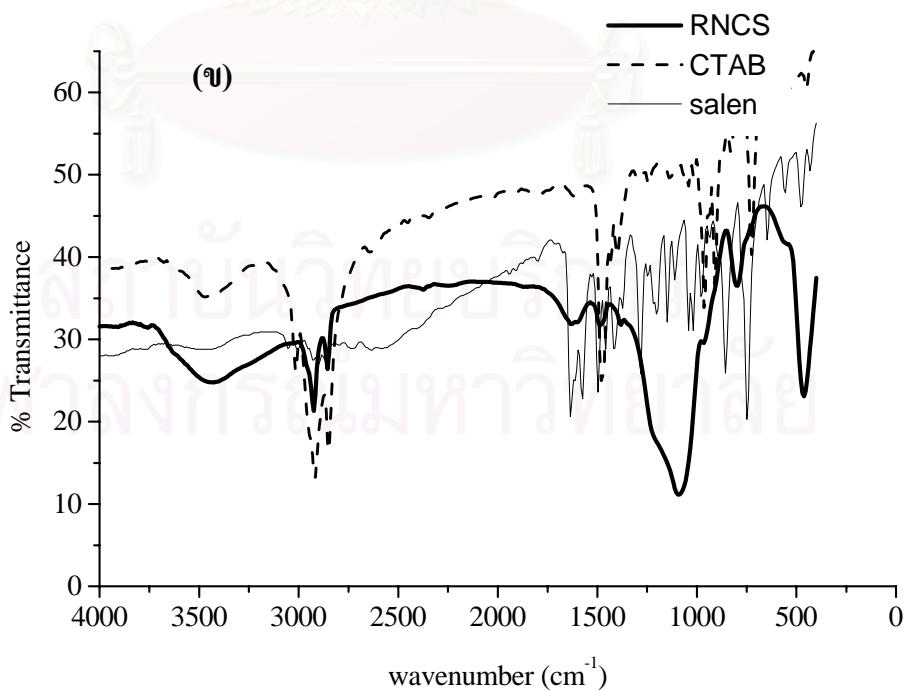
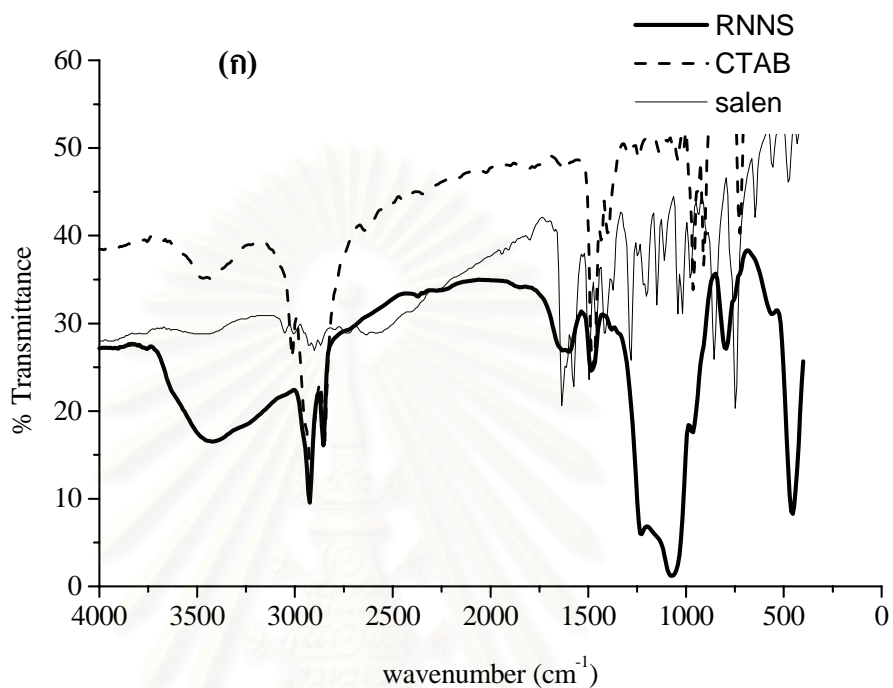
การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซซิลิกาชนิดต่างๆ สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ซึ่งผลการทดลองที่ได้สำหรับซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน (RNN และ RNC) และเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (RNNS และ RNCS) แสดงดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า IR สเปกตรัมของซิลิกาทั้งสี่ชนิดมีแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของซิลิกา [3] เช่นในกรณีของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNN ปรากฏแถบที่ความยาวคลื่นประมาณ 3500 cm^{-1} (พันธะไฮโดรเจนใน SiO-H , แถบกว้าง) 1060 cm^{-1} (asymmetric Si-O stretching), 958 cm^{-1} (Si-OH stretching), 794 cm^{-1} (symmetric Si-O stretching) และ 456 cm^{-1} (Si-O-Si bending) นอกจากนี้ยังพบแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของสารลดแรงตึงผิว (CTAB) ที่ใช้ในการสังเคราะห์อีกด้วย ได้แก่ แถบที่ความยาวคลื่น 2923 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} และ 1481.5 cm^{-1} (C-H stretching) ซึ่งแสดงว่าในเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNN มี CTAB เป็นองค์ประกอบร่วมอยู่ด้วย อนึ่งสเปกตรัมของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNC ในรูปที่ 3.1 (ข) ได้ให้ผลในทำนองเดียวกัน ดังนั้นใน RNC จึงมี CTAB เป็นองค์ประกอบร่วมอยู่ด้วยเช่นกัน



รูปที่ 3.1 IR spectrum ของ (ก) RNN และ CTAB (ข) RNC และ CTAB

ส่วนในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาชนิด RNNs และ RNCs นอกจากตรวจพบแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของซิลิกาและของ CTAB ในทำนองเดียวกันกับเมโซพอร์สซิลิกาชนิด RNN และ

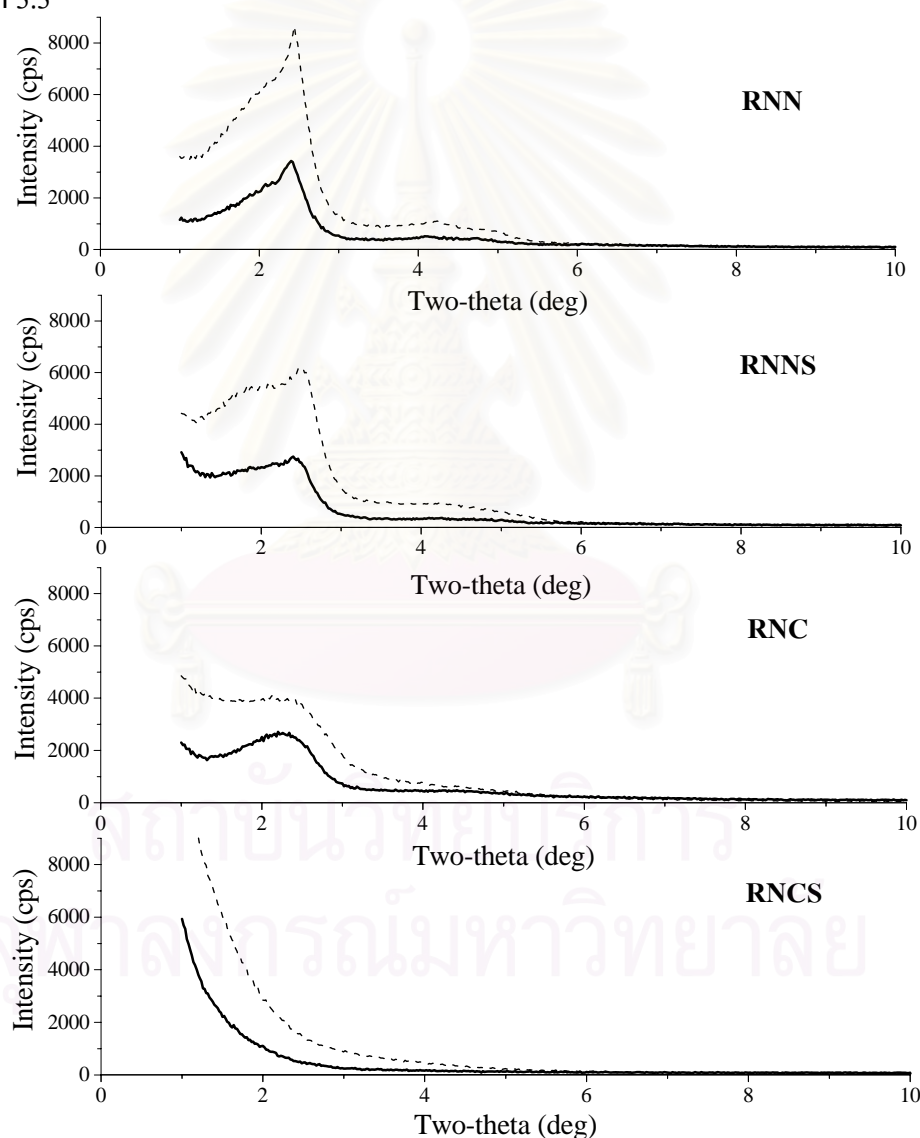
RNC แล้ว ยังปรากฏแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของ โมเลกุลซาลิซิลิกอีกด้วย ($\nu_{C=N}$) ที่แถบความยาวคลื่น 1598 cm^{-1} สำหรับ RNNS และ 1573 cm^{-1} สำหรับ RNCS จึงแสดงว่ามีซาลิซิลิกอยู่ในเมโซพอร์รัสซิลิกาทั้งสองชนิดด้วยเช่นกัน



รูปที่ 3.2 IR spectrum ของ (ก) RNNS, CTAB และ salen (ข) RNCS, CTAB และ salen

3.1.2.4. ลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซิลิกา

โดยทั่วไป ความเข้ม (intensity) ความกว้าง (broadness) และตำแหน่งของพีค (peak) ในรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction patterns) เป็นสิ่งที่บ่งบอกถึงลักษณะความเป็นผลึกของสาร งานวิจัยนี้ จึงได้ตรวจสอบลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้เทคนิค x-ray diffraction ทำการตรวจสอบความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ (as-synthesized silica) เปรียบเทียบกับเมโซพอร์ซิลิกานชนิดเดียวกันที่นำไปเผาที่อุณหภูมิสูง (calcined silica) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.3 และเมื่อนำรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้นี้ ไปคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (interplanar distance) ของซิลิกา ปรากฏผลดังแสดงในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.3 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการเผา (RNN และ RNNS) และซิลิกาเจด 60 (RNC และ RNCS) และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย (เส้นทึบ: as-synthesized silica; เส้นประ: calcined silica)

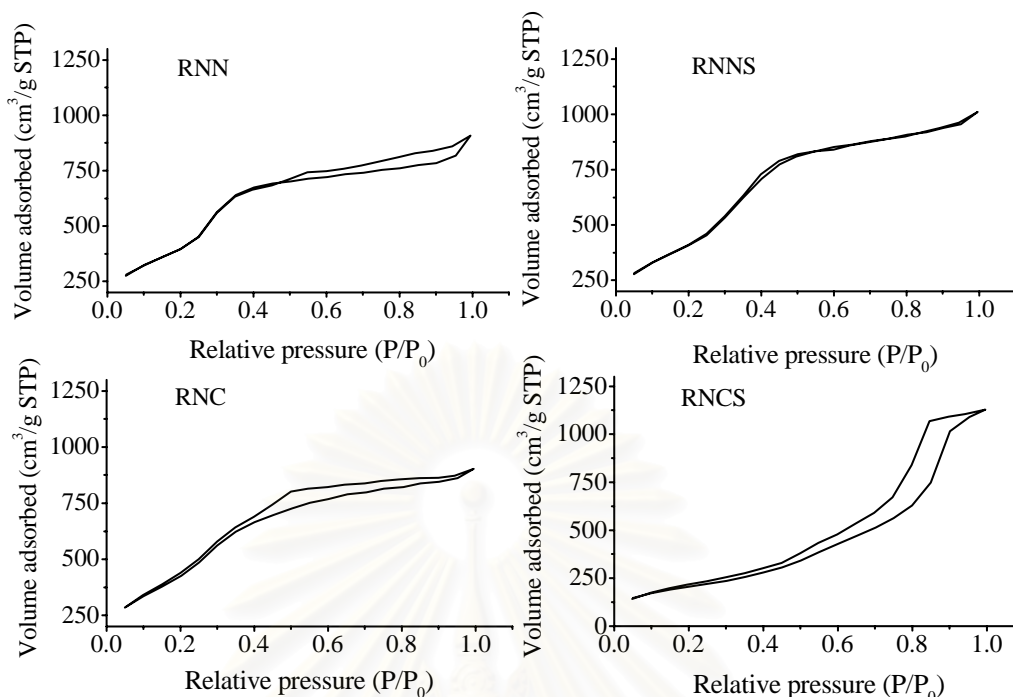
ตารางที่ 3.3 ระยะห่างระหว่างระนาบ (d) ที่คำนวณได้จากการตรวจสอบความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNN, RNNS, RNC และ RNCS ด้วยเทคนิค XRD

ชนิดของซิลิกา	as-synthesized		calcined	
	2-Theta	d (Å)	2-Theta	d (Å)
RNN	2.400	36.78	2.440	36.18
RNNS	2.400	36.78	2.480	35.59
RNC	2.340	37.73	2.470	35.74
RNCS	-	-	-	-

จากรูปที่ 3.3 และตารางที่ 3.3 จะเห็นได้ว่า รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์ซซิลิกาทุกชนิดยกเว้น RNCS ปรากฏพีกให้เห็นที่ 2θ เท่ากับ $2.3 - 2.5^\circ$ แสดงว่าเมโซพอร์ซซิลิกานี้มีโครงสร้างบางส่วนที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และยังคงความเป็นระเบียบอยู่ได้แม้ว่าจะได้รับการเผาที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตาม พบว่ารูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาทุกชนิด (ยกเว้น RNCS) ที่ได้หลังการเผานั้น มีการเคลื่อนที่ (shift) ไปทางขวาเล็กน้อยและมีความเข้มสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการเผาที่อุณหภูมิสูงนั้นช่วยกำจัดสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซซิลิกาออกไป ทำให้ซิลิกามีการจัดเรียงตัวดีขึ้น เนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงข้าม (cross linking) ของพันธะไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น นอกจากนั้น ยังพบว่า calcined mesoporous silica มีขนาดรูพรุนเล็กลงเมื่อเทียบกับ as-synthesized silica ชนิดเดียวกัน แสดงว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการหดตัวของขนาดรูพรุนเช่นกัน สำหรับในกรณีของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNCS นั้น จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาชนิดนี้ทั้งก่อนและหลังการเผาซึ่งไม่ปรากฏพีกใดๆ ให้เห็นเลย แสดงว่าเมโซพอร์ซซิลิกาชนิดนี้น่าจะมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน

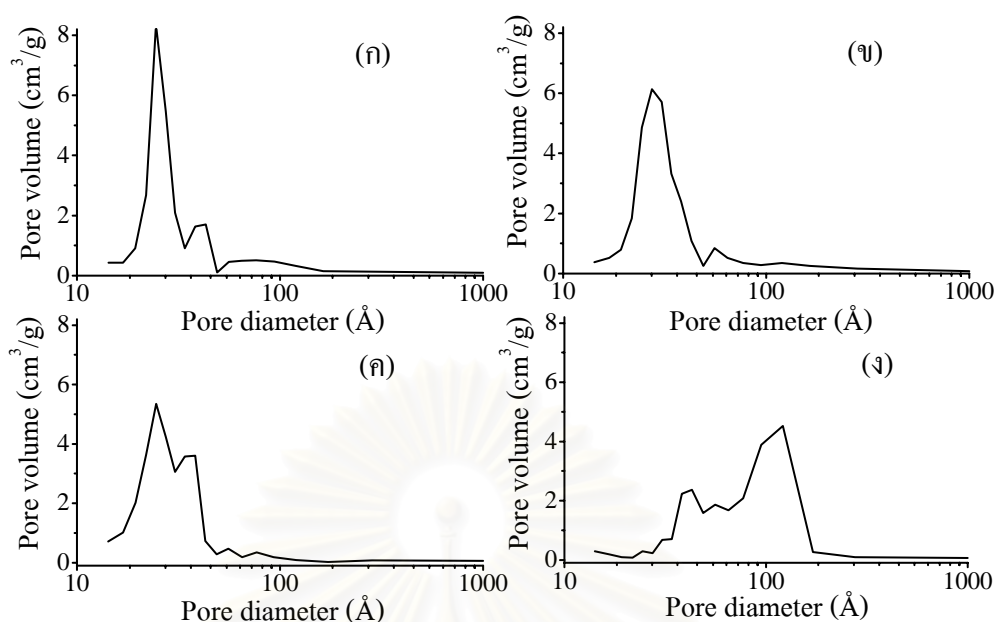
3.1.2.5. พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอร์ซซิลิกา

ลักษณะความเป็นรูพรุนขนาดกลาง (mesoporosity) ของเมโซพอร์ซซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน (RNN และ RNC) และเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (RNNS และ RNCS) ที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) สามารถยืนยันได้จาก nitrogen adsorption-desorption isotherms (รูปที่ 3.4) ซึ่งพบว่า isotherms ของเมโซพอร์ซซิลิกาทุกชนิดที่ได้ยกเว้น RNCS มีลักษณะเป็นแบบ Type IV ตามระบบของ IUPAC และมี H4 hysteresis แสดงให้เห็นถึงลักษณะของรูพรุนที่เป็นแบบ slit-shaped pore ที่มีขนาดและรูปร่างแบบเดียวกันหมด ส่วน isotherm ของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNCS นั้นเป็นแบบ Type IV และมี hysteresis แบบ H2 ที่แสดงให้เห็นถึงลักษณะของรูพรุนที่เป็นแบบ slit-shaped pore เช่นกันแต่มีขนาดและรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอ



รูปที่ 3.4 N_2 adsorption-desorption isotherms ของเมโซพอร์ซซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์ซซิลิกาที่ผ่านการเผา (RNN และ RNNS) และซิลิกาเจล 60 (RNC และ RNCS) และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

สำหรับขนาดรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุน ซึ่งคำนวณจากวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH) แสดงดังรูปที่ 3.5 และสรุปค่าไว้ในตารางที่ 3.4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด RNN และ RNNS ที่เตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นซิลิกาที่เป็นเมโซพอร์ซซิลิกาที่ผ่านการเผานั้น มีการกระจายของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่ค่อนข้างแคบและมีขนาดรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ที่ 25 Å และ 27 Å ตามลำดับ ส่วนเมโซพอร์ซซิลิกาที่สังเคราะห์จากซิลิกาเจล 60 นั้นมีการกระจายขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่กว้าง โดย RNC มีขนาดรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ที่ 24 Å และ 34 Å ในขณะที่ RNCS มีขนาดรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ที่ 30-33 Å และ 98-121 Å ซึ่งลักษณะการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงที่กว้างของซิลิกาทั้งสองชนิดนี้ น่าจะเป็นผลมาจากชนิดของสารตั้งต้นซิลิกาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ซิลิกาเจล 60 ซึ่งเป็น amorphous silica ในขณะที่ซิลิกาชนิด RNN และ RNNS นั้น สังเคราะห์มาจากเมโซพอร์ซซิลิกาที่ผ่านการเผาซึ่งมีลักษณะเป็น crystalline silica (ดูภาคผนวกที่ 3) จึงทำให้ได้ซิลิกาที่มีความเป็นระเบียบมากกว่า [22]



รูปที่ 3.5 BJH pore size distributions ของเมโซพอร์ซีลิกาชนิด (ก) RNN, (ข) RNNS, (ค) RNC และ (ง) RNCS

ตารางที่ 3.4 ลักษณะทางกายภาพของเมโซพอร์ซีลิกาชนิด RNN, RNNS, RNC และ RNCS หลังการเผาที่อุณหภูมิสูง

ชนิดสารตั้งต้นซีลิกา	ชนิดซีลิกา	Specific surface area, (a) (m ² /g)	Pore volume, (V _p) (cm ³ /g)	Pore size (Å)	d (Å)	a ₀ (Å)	Wall thickness (Å)
เมโซพอร์ซีลิกาที่ผ่านการเผา	RNN	1536	1.404	36.57	36.18	41.78	5.21
	RNNS	1577	1.563	39.63	35.59	41.10	1.47
ซีลิกาเจล 60	RNC	1683	1.397	33.21	35.74	41.27	8.06
	RNCS	741	1.744	94.19	29.13	33.64	-60.55

* Specific surface area (a): BET equation; pore volume (V_p): single-point volume at P/P₀=0.99; pore size : 4V_p/a, by BET; d = basal spacing from XRD; a₀ = 2d/3^{1/2}; wall thickness = a₀-pore size.

นอกจากนั้น จากข้อมูลในตารางที่ 3.4 จะเห็นได้ว่าซีลิกาทั้งสามชนิด ได้แก่ RNN, RNNS และ RNC มีลักษณะทางกายภาพส่วนใหญ่คล้ายคลึงกัน ในขณะที่ซีลิกาชนิด RNCS มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าซีลิกาชนิดอื่นมาก ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการมีโครงสร้างแบบออสซิลอนของสารตั้งต้นซีลิกาที่ใช้ในการสังเคราะห์นั่นเอง เมื่อพิจารณาค่าความหนาของผนังรูพรุนของซีลิกาทั้งสี่ชนิด

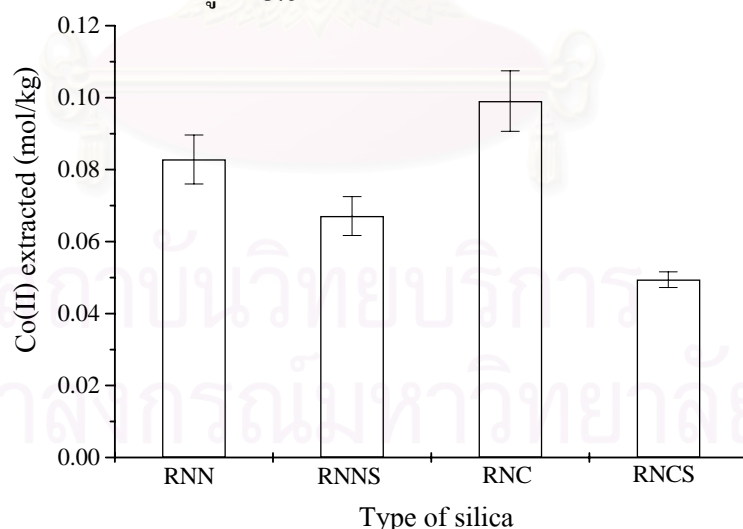
พบว่าซิลิกาชนิด RNNS มีความหนาของผนังรูพรุนน้อยกว่าซิลิกาชนิด RNN แต่จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของ RNNS ในหัวข้อก่อนหน้านี้ พบว่าซิลิกาชนิดนี้ยังคงมีความเป็นผลึกอยู่บ้าง จึงแสดงว่าการมีหมู่ฟังก์ชันซิลานน่าจะส่งผลกระทบต่อความหนาของผนังรูพรุน ในขณะที่มีผลต่อการจัดเรียงโครงสร้างของซิลิกาไม่มากนัก โดยลักษณะการจัดเรียงโครงสร้างของซิลิกานั้นน่าจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นซิลิกาที่ใช้ในการสังเคราะห์มากกว่าที่จะขึ้นอยู่กับว่ามีหรือไม่มีหมู่ฟังก์ชันซิลานในซิลิกา

3.1.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะ

ได้ทำการศึกษาความสามารถในการสกัดโลหะของเมโซพอร์ซิลิกาชนิด RNN, RNNS, RNC และ RNCS โดยใช้สารละลายโลหะที่มีความเข้มข้น 100 ppm ใช้ปริมาณซิลิกาในการสกัดครั้งละ 0.1 กรัม และแต่ละชุดการสกัดทำการทดลองจำนวน 3 ครั้ง ผลการศึกษาแบ่งตามชนิดของโลหะได้ดังนี้

3.1.3.1. Co(II)

ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการสกัด Co(II) ในตัวกลางที่เป็นน้ำและในแอซิดบัพเฟอร์ pH 4.5 ของซิลิกาชนิด RNN, RNNS, RNC และ RNCS โดยมี $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ เป็นเกลือโลหะที่ใช้ในการศึกษา ผลปรากฏว่าเมื่อใช้สารละลาย Co(II) ในแอซิดบัพเฟอร์ pH 4.5 เป็นสารละลายเริ่มต้น ซิลิกาทั้งสี่ชนิดไม่สามารถสกัด Co(II) ได้เลย ส่วนผลการสกัดสารละลาย Co(II) ในน้ำของซิลิกาทั้งสี่ชนิดแสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ความสามารถในการสกัด Co(II) ในน้ำของเมโซพอร์ซิลิกาทั้ง 4 ชนิด

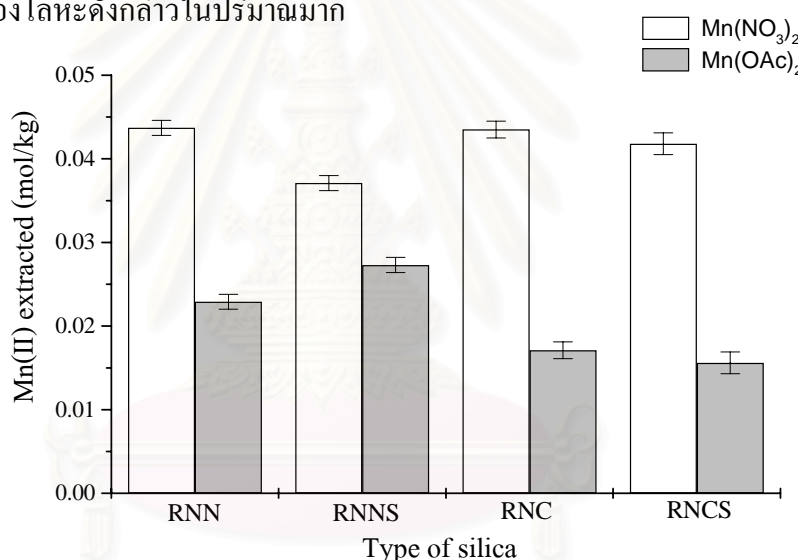
จากรูปที่ 3.6 จะเห็นได้ว่า เมโซพอร์ซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันใดๆ สามารถสกัด Co(II) ได้ดีกว่าเมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิลาน ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากลักษณะการจัดเรียงตัวของซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันซึ่งมีความเป็นระเบียบมากกว่าซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิลาน ทำ

ให้มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกา แล้วส่งผลกระทบต่อความสามารถในการสกัด Co(II) ดังจะเห็นได้จากในกรณีของ RNCS ซึ่งพบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานและให้ค่าการสกัด Co(II) น้อยที่สุด

อนึ่ง จากการที่ RNNS และ RNCS สามารถสกัด Co(II) ได้เพียงเล็กน้อย จึงแสดงว่าซิลิกาทั้งสองชนิดนี้ที่เตรียมได้ ไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการสกัด Co(II) ในภาวะที่ทำการศึกษา

3.1.3.2. Mn(II)

ได้ทำการเปรียบเทียบความสามารถในการสกัด Mn(II) ในน้ำของซิลิกา โดยใช้ชนิดของเกลือโลหะสองชนิดในการศึกษา ได้แก่ $\text{Mn(NO}_3)_2$ และ Mn(OAc)_2 ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 3.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่าซิลิกาทั้งสี่ชนิดมีแนวโน้มในการสกัด Mn(II) ที่มาจาก $\text{Mn(NO}_3)_2$ ได้ดีกว่า Mn(II) ที่มาจาก Mn(OAc)_2 อย่างไรก็ตาม จากค่าการสกัดที่ได้ซึ่งมีค่าน้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการสกัด Mn(OAc)_2 ดังนั้นซิลิกาทั้งสี่ชนิดนี้จึงไม่เหมาะต่อการใช้สกัด Mn(II) ในน้ำในกรณีที่เกิดการปนเปื้อนของโลหะดังกล่าวในปริมาณมาก



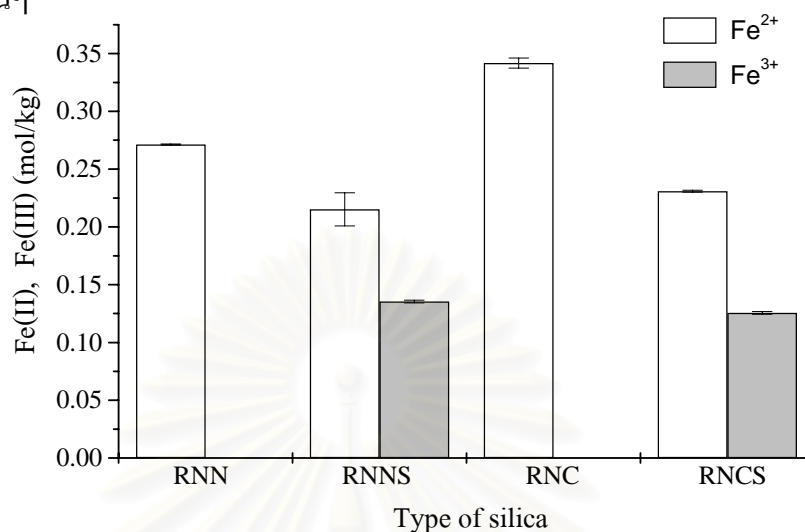
รูปที่ 3.7 ปริมาณ Mn(II) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์ซิลิกาชนิดต่างๆ เมื่อใช้ $\text{Mn(NO}_3)_2$ และ Mn(OAc)_2 เป็นสารละลายเริ่มต้น

อนึ่ง ได้ทำการทดลองใช้ซิลิกาทั้งสี่ชนิดในการสกัดสารละลาย Mn(OAc)_2 ที่ pH 4.5 ซึ่งถูกควบคุมค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายไว้ด้วยแอสซิเตดบัฟเฟอร์ ผลปรากฏว่าเมโซพอร์ซิลิกาทั้งสี่ชนิดนี้ไม่สามารถสกัด Mn(II) ในภาวะนี้เช่นกัน

3.1.3.3. Fe(II) และ Fe(III)

ได้ทำการเปรียบเทียบความสามารถของซิลิกาทั้งสี่ชนิดในการสกัด Fe(II) และ Fe(III) ในน้ำ จาก $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ และ $\text{Fe(NO}_3)_3$ ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 3.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่าซิลิกาทุกชนิดนี้สามารถสกัด Fe(II) ได้ดีกว่า Fe(III) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของเมโซพอร์ซิลิกา

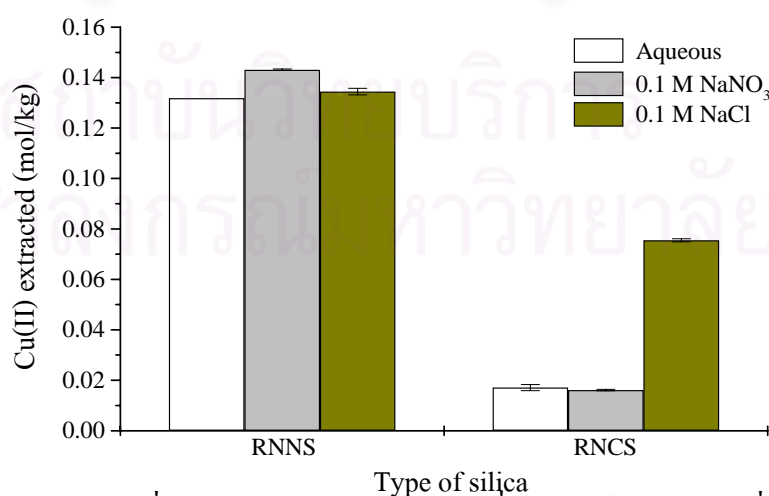
ที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันนั้นไม่สามารถสกัด Fe(III) ได้เลย ดังนั้นความสามารถในการสกัด Fe(III) ที่เพิ่มขึ้นของซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนทั้งสองชนิด จึงน่าจะเป็นผลมาจากโมเลกุลซาเลนที่มีอยู่ในซิลิกาชนิดนั้นๆ



รูปที่ 3.8 ปริมาณ Fe(II) และ Fe(III) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์ซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันและที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน

3.1.3.4. Cu(II)

ได้ทำการศึกษาสมบัติในการสกัด Cu(II) ของซิลิกาทั้งสองชนิดที่ pH 2.5 ในตัวกลางชนิดต่างๆ ได้แก่ ในน้ำ, ในสารละลาย 0.1 M NaNO₃ และในสารละลาย 0.1 M NaCl โดยใช้ Cu(NO₃)₂ เป็นแหล่งที่มาของ Cu(II) และใช้ 1 M HNO₃ ในการปรับค่า pH ของสารละลาย ผลการศึกษาพบว่า เมโซพอร์ซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันทั้งสองชนิดนั้น ไม่สามารถสกัด Cu(II) ได้ในทุกภาวะที่ทำการศึกษา ในขณะที่เมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนสามารถสกัด Cu(II) ได้ ดังผลแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 ปริมาณ Cu(II) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน เมื่ออยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 3.9 จะเห็นได้ว่า RNNS สามารถสกัด Cu(II) ได้ดีในทุกภาวะ และดีกว่า RNCS ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากโครงสร้างของซิติกาทั้งสองชนิด กล่าวคือ RNNS มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ในขณะที่ RNCS มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน ซึ่งส่งผลกระทบต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของซิติกาทั้งสองชนิด อย่างไรก็ตาม มีการตรวจพบซาเลนในสารละลายหลังการสกัด ดังนั้นเมโซพอร์ซซิติกาทั้งสองชนิดนี้จึงไม่เหมาะต่อการนำมาใช้ในการสกัด Cu(II) ที่ภาวะดังกล่าว

3.2. เมโซพอร์ซซิติกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ซาโลเฟน และแฮนที่เตรียมโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิติกาและใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย

3.2.1. การสังเคราะห์

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิติกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิปเบสจำนวน 3 ชนิด ได้แก่ ซาเลน ซาโลเฟน และแฮนในหัวข้อนี้ ใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิติกาและใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของสารในการสังเคราะห์เป็น 1 TEOS : 140 H₂O : 0.18 CTAB : 13 MeOH : 0.08 Schiff's base ผลการศึกษาพบว่าอัตราส่วนที่ใช้ดังกล่าวสามารถสังเคราะห์ซิติกาได้ โดยเมโซพอร์ซซิติกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนและเมโซพอร์ซซิติกาที่มีหมู่ฟังก์ชันแฮนนั้นมีสีเหลือง ในขณะที่เมโซพอร์ซซิติกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนนั้นมีสีน้ำตาลอ่อน และจากการตรวจสอบหาปริมาณซิปเบสในสารละลาย supernatant และในน้ำล้างโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่ามีซิปเบสทั้งสามชนิดหลงเหลืออยู่ในของเหลวทั้งสองชนิดดังกล่าว โดยปริมาณซิปเบสที่พบรวมทั้งปริมาณซิปเบสที่ถูกโคปเข้าไปในซิติกาได้ แสดงดังตารางที่ 3.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณซิปเบสที่โคปได้มีค่าประมาณ 1.4 mmol ต่อการสังเคราะห์ซิติกา 1 โมล

ตารางที่ 3.5 ปริมาณซิปเบสที่พบในของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์และในของเหลวที่ได้จากการล้างรวมทั้งปริมาณซิปเบสที่ถูกโคปเข้าไปในซิติกาได้

ชนิดของซิปเบส	ชนิดของซิติกา	ปริมาณซิปเบส (mmol) ต่อซิติกา 1 โมล			ปริมาณซิปเบสที่โคปได้ต่อซิติกา 1 โมล	
		ที่ใช้ในการสังเคราะห์	ในสารละลาย supernatant	ในน้ำล้าง	(mmol)	(%)
ซาเลน	SB	2.00	0.377	0.183	1.44	71.8
ซาโลเฟน	SLB	2.00	0.498	0.141	1.36	68.1
แฮน	HB	2.00	0.43	0.146	1.42	71.1

3.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพ

3.2.2.1. การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกา

ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน (ND) และในเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสทั้งสามชนิด คือ ซาเลน ซาโลเฟน และแฮนที่หาได้จากการทดลอง เปรียบเทียบกับปริมาณสารอินทรีย์ดังกล่าวที่หาได้โดยใช้วิธีการคำนวณทางทฤษฎี ให้ค่าดังแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์สซิลิกาชนิด ND, SB, SLB และ HB ที่หาได้จากการทดลองและจากการคำนวณทางทฤษฎี

ชนิดของ ซิฟเบส	ชนิดของ ซิลิกา	ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ใน เมโซพอร์สซิลิกา		ปริมาณสารอินทรีย์ที่มีเมื่อ เทียบกับค่าที่ได้จากการ คำนวณ (%)
		จากการทดลอง (%)	จากการคำนวณ ทางทฤษฎี* (%)	
-	ND	49.20	46.02	106.9
ซาเลน	SB	52.59	52.60	99.98
ซาโลเฟน	SLB	52.39	53.44	98.04
แฮน	HB	52.44	53.14	98.68

*ดูวิธีการคำนวณในภาคผนวก 2

จากตารางที่ 3.6 จะเห็นได้ว่าปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่หาได้จากการทดลองนั้นมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี และการที่มีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยนี้น่าจะมีสาเหตุมาจากการมีปริมาณน้ำปนอยู่ในซิลิกา การสูญเสียสารลดแรงตึงผิวไปบางส่วนหรือการมี Br^- หลงเหลืออยู่บ้างในซิลิกา ดังที่กล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้

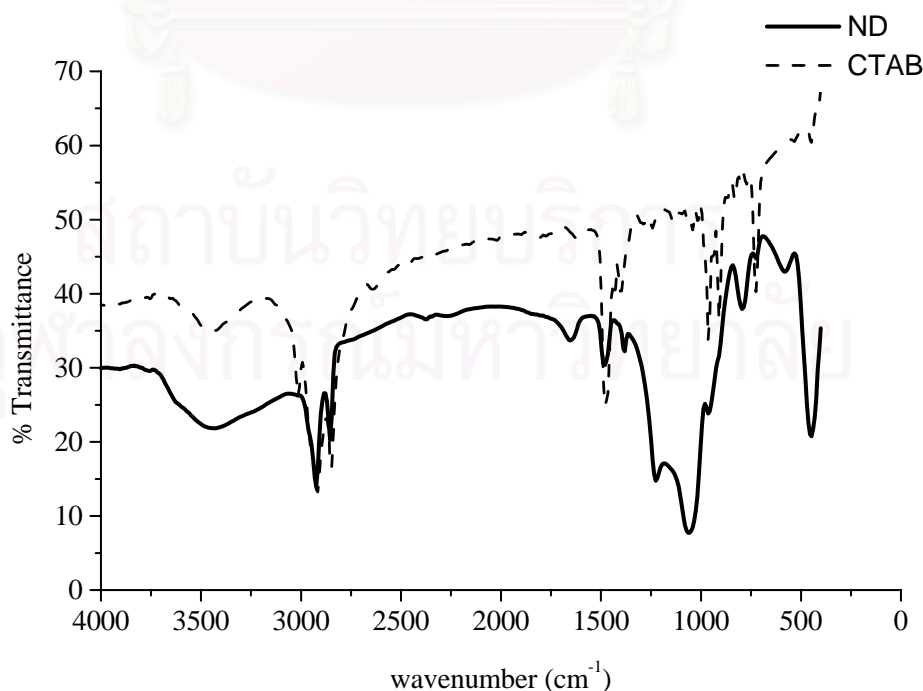
3.2.2.2. ปริมาณซิฟเบสในซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้ซิฟเบสหลุดออกมาได้ (accessible Schiff's base)

การหาปริมาณซิฟเบสในซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้ซิฟเบสหลุดออกมาได้ทำได้โดยการผสมเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสแต่ละชนิดกับตัวทำละลายผสม $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$ (9 : 1, v/v) แล้วคนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปตรวจวัดหาปริมาณซิฟเบสด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ผลการศึกษาพบว่าไม่สามารถหาปริมาณ accessible Schiff's base ได้ เนื่องจากสเปกตรัมที่ได้ให้พิกที่ไม่สอดคล้องกับลักษณะเฉพาะของพิกของซาเลน ซาโลเฟน หรือแฮนเลย (เช่น กรณีของซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนพบพิกที่ 277 nm แต่ซาเลนให้พิกที่ 256 nm และ 321 nm หรือในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนให้พิกที่ 296 nm

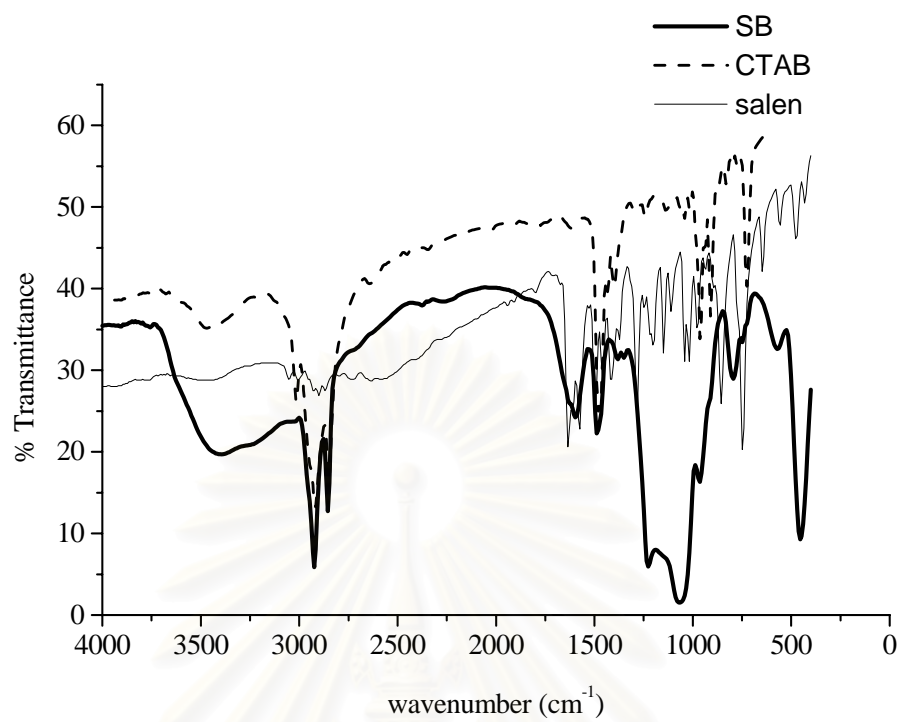
และ 344 nm แต่ซาโลเฟนให้พีกที่ 266 nm และ 376 nm หรือในกรณีของเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันแฮนไม่ปรากฏพีกใดๆ ในความยาวคลื่นที่ศึกษาคือตั้งแต่ 200 nm จนถึง 500 nm) ต่อมาจึงได้เปลี่ยนมาใช้ตัวทำละลายผสมระหว่าง EtOH : H₂O เป็น 1 : 1 (v/v) แทน แต่ก็ยังได้ผลการทดลองเช่นเดิม ดังนั้นจึงไม่สามารถหาปริมาณ accessible Schiff's base จากเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งสามชนิดได้

3.2.2.3. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซซิลิกานิตต่างๆ

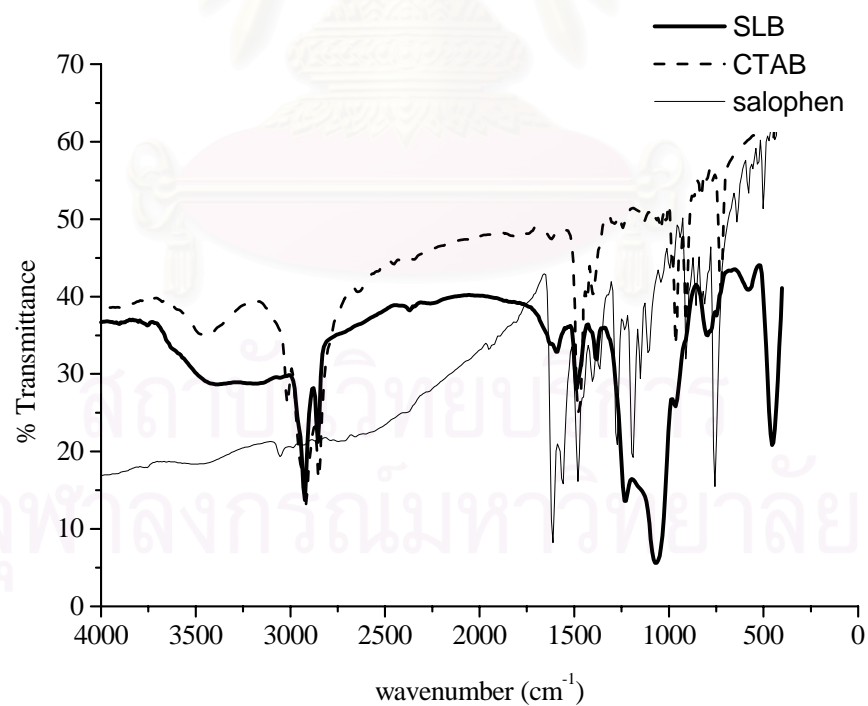
จากการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซซิลิกาทั้งสี่ชนิด คือ ND, SB, SLB และ HB ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ปรากฏผลดังแสดงในรูปที่ 3.10-3.13 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า IR สเปกตรัมของซิลิกาทั้งสี่ชนิดมีแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของซิลิกา [3] เช่น ในกรณีของ ND ปรากฏแถบที่ความยาวคลื่นประมาณ 3500 cm⁻¹ (พันธะไฮโดรเจนใน SiO-H, แถบกว้าง), 1045 cm⁻¹ (asymmetric Si-O stretching), 958 cm⁻¹ (Si-OH stretching), 794 cm⁻¹ (symmetric Si-O stretching) และ 446 cm⁻¹ (Si-O-Si bending) นอกจากนี้ยังพบแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของสารลดแรงตึงผิว (CTAB) ที่ใช้ในการสังเคราะห์อีกด้วย ได้แก่ แถบที่ความยาวคลื่น 2923 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹ และ 1481.5 cm⁻¹ (C-H stretching) สำหรับเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสทั้งสามชนิด (SB, SLB และ HB) นอกจากตรวจพบแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะของซิลิกาและของ CTAB แล้ว ยังปรากฏแถบที่แสดงลักษณะของโมเลกุลซิฟเบสอีกด้วย ที่แถบความยาวคลื่น 1598 cm⁻¹ (SB), 1593 cm⁻¹ (SLB) และ 1634 cm⁻¹ (HB) ซึ่งแสดงถึง ν_{C=N} ดังนั้นเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจึงช่วยยืนยันถึงการมีโมเลกุลอินทรีย์ในเมโซพอร์ซซิลิกาได้



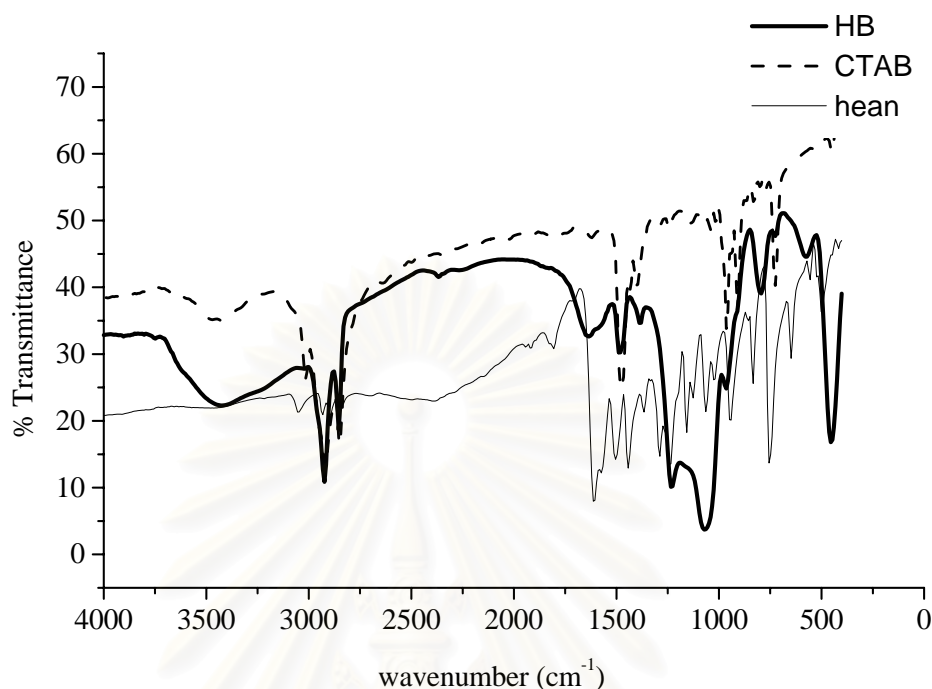
รูปที่ 3.10 IR spectrum ของ ND และ CTAB



รูปที่ 3.11 IR spectrum ของ SB, CTAB และ salen



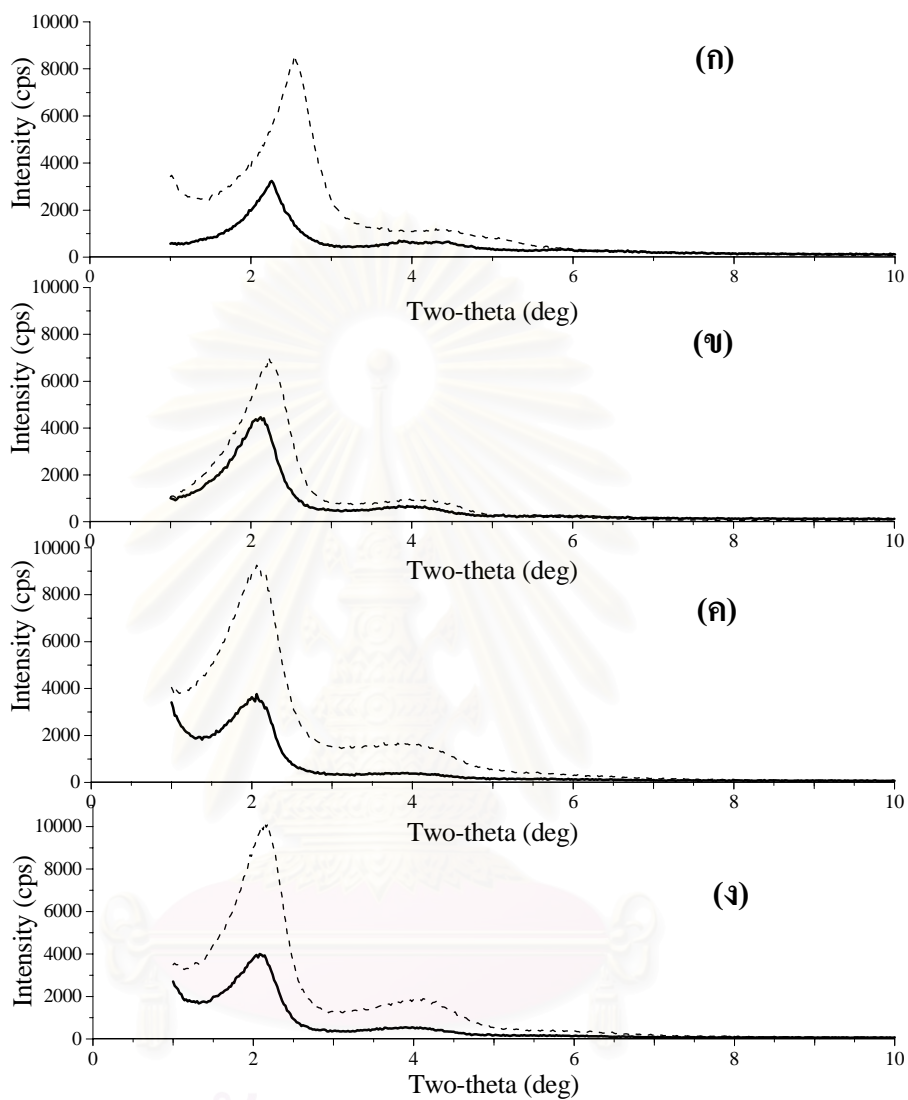
รูปที่ 3.12 IR spectrum ของ SLB, CTAB และ salophen



รูปที่ 3.13 IR spectrum ของ HB, CTAB และ hean

3.2.2.4. ลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซซิลิกา

ลักษณะความเป็นผลึกของเมโซพอร์ซซิลิกาชนิด ND, SB, SLB และ HB ทั้งที่ได้จากการสังเคราะห์ (as-synthesize silica) และที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcined silica) แล้วผ่านการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลแสดงดังรูปที่ 3.14 ส่วนผลการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบของซิลิกาทั้งสี่ชนิดดังกล่าวแสดงดังตารางที่ 3.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่ารูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์ซซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ (as-synthesized mesoporous silica) ทั้งสี่ชนิดปรากฏให้เห็นอย่างเด่นชัดที่ 2θ มีค่าประมาณ 2° แสดงว่าเมโซพอร์ซซิลิกาเหล่านี้มีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ และเมโซพอร์ซซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันมีระยะห่างระหว่างระนาบ (d) น้อยกว่าเมโซพอร์ซซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสทั้งสามชนิด ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการมีอนุภาคของซิฟเบสในรูพรุนทำให้ขนาดรูพรุนขยายมากขึ้น นอกจากนี้ จากรูปแบบของพีคที่ปรากฏ (มีพีคที่เด่นชัดของการสะท้อนบนระนาบ d_{100} และพีคขนาดเล็กของการสะท้อนบนระนาบ d_{200}) ทำให้บ่งบอกได้ว่าเมโซพอร์ซซิลิกาเหล่านี้มีการจัดเรียงตัวในลักษณะที่เป็นชั้นๆ แบบ lamellar [29]



รูปที่ 3.14 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์ซิลิกา (ก) ที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน, (ข) ที่มีหมู่ฟังก์ชันชาเลน, (ค) ที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนและ (ง) ที่มีหมู่ฟังก์ชันแฮน (เส้นทึบ : as-synthesized mesoporous silica; เส้นประ : calcined mesoporous silica)

ตารางที่ 3.7 ระยะระหว่างระนาบ (d) ที่ได้จากการทำเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย

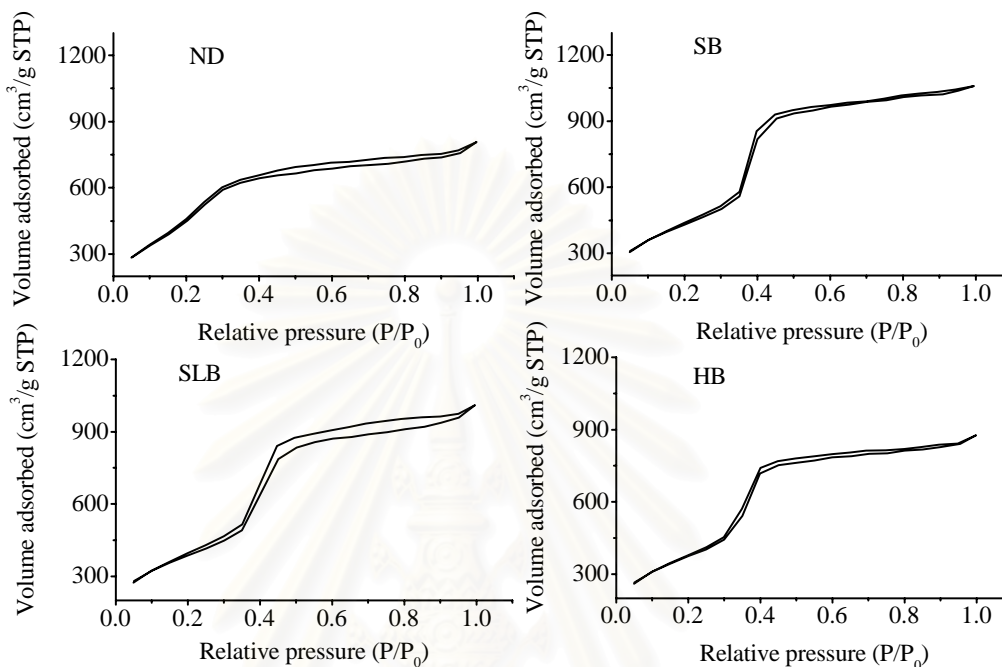
ชนิดซิลิกา	as-synthesized		calcined	
	2-Theta	d (Å)	2-Theta	d (Å)
ND	2.200	40.12	2.540	34.75
			4.439	19.89
SB	2.120	41.63	2.220	39.76
			4.060	21.74
SLB	2.080	42.45	2.099	42.05
			4.279	20.63
HB	2.080	42.44	2.140	41.25
			4.120	21.43

อนึ่ง เมื่อพิจารณารูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาทั้งสี่ชนิดดังกล่าวที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcined mesoporous silica) พบว่าพีกที่ระนาบ d_{100} มีการเคลื่อนที่ไปทางขวาเล็กน้อยและมีความเข้มสูงขึ้น แสดงว่าซิลิกาเหล่านี้มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในซิลิกาถูกกำจัดออกไป ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.1.2.4.

สำหรับในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันชาเลนิน เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น (1) TEOS (ซิลิกาชนิด SB), (2) เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา (ซิลิกาชนิด RNNS) และ (3) ซิลิกาเจด 60 (ซิลิกาชนิด RNCS) จะเห็นได้ว่าซิลิกาที่สังเคราะห์จาก TEOS นั้นมีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากที่สุดและให้ระยะห่างระหว่างระนาบสูงที่สุด ในขณะที่ RNCS มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐานตามที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.1.2.4. ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mokaya [22] กล่าวคือ เมื่อใช้เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิลิกา จะทำให้ได้ซิลิกาที่มีความเป็นระเบียบน้อยลงและมีความหนาของผนังรูพรุน (pore wall thickness) สูงขึ้น ส่งผลให้ค่า d มีขนาดลดลง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันชาเลนินทั้งสามชนิดนี้ใช้ชนิดของตัวทำละลายที่แตกต่างกัน (ใช้ EtOH ในกรณีของ RNNS และ RNCS, ใช้ MeOH ในกรณีของ SB), รวมทั้งปริมาณ CTAB และปริมาณชาเลนินที่ใช้ในการสังเคราะห์ก็แตกต่างกัน ดังนั้นชนิดและปริมาณของสารที่แตกต่างกันเหล่านี้อาจส่งผลทำให้ได้เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันชาเลนินที่มีสมบัติแตกต่างกัน

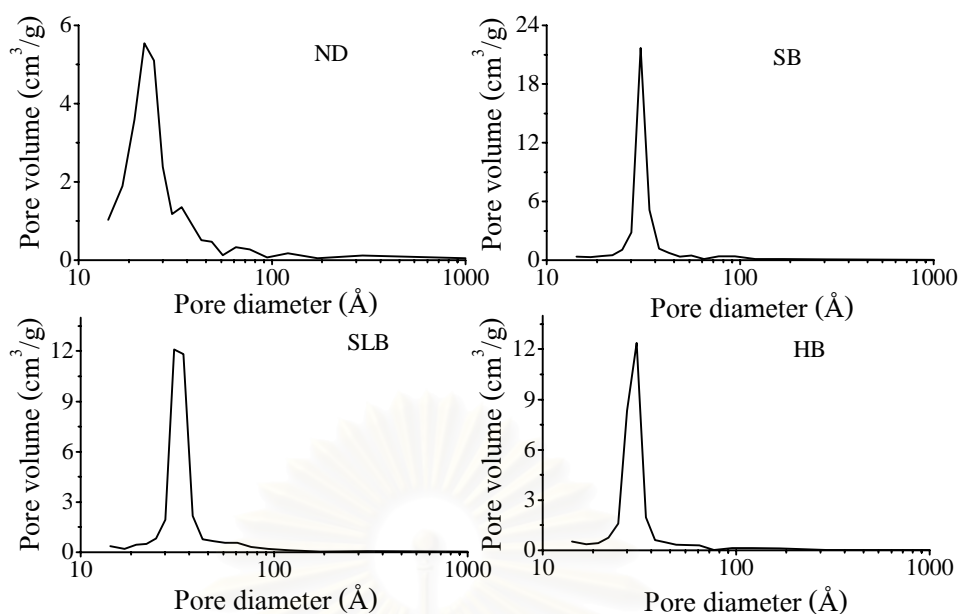
3.2.2.5. พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอร์สซิลิกา

เมโซพอร์สซิลิกาทั้ง 4 ชนิดที่เตรียมขึ้นโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกาและใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย มี nitrogen adsorption-desorption isotherm เป็นชนิด Type IV และมี hysteresis เป็นแบบ H4 แสดงว่าลักษณะของรูพรุนของซิลิกานั้นเป็นแบบ slit-shaped pore (รูปที่ 3.15)



รูปที่ 3.15 N₂ adsorption-desorption isotherms ของซิลิกาชนิด ND, SB,SLB และ HB

สำหรับขนาดรูพรุน และการกระจายขนาดรูพรุนที่ได้จากวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH) แสดงดังรูปที่ 3.16 และสรุปค่าไว้ในตารางที่ 3.8 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมโซพอร์สซิลิกาทั้ง 4 ชนิดมีลักษณะการกระจายขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่แคบ โดยขนาดรูพรุนส่วนใหญ่ของซิลิกาที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันนั้นอยู่ที่ 24 Å ในขณะที่ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบส มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าโดยมีขนาด 39-45 Å ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการมีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสทำให้เกิดการขยายขนาดของโครงสร้างของซิลิกา นอกจากนั้น เมื่อเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพด้านอื่นๆ ของเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสี่ชนิดพบว่า ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสทุกชนิดมีพื้นที่ผิวจำเพาะและความหนาของผนังรูพรุนต่ำกว่าซิลิกาที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันใดๆ และจากหัวข้อก่อนหน้าซึ่งสรุปได้ว่า ทั้งเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสและที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันใดๆ ต่างก็มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบ แสดงว่าการเติมหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสลงในโครงสร้างของซิลิกามีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและความหนาของผนังรูพรุน แต่มีผลน้อยมากหรือแทบไม่มีผลเลยต่อลักษณะการจัดเรียง โครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3.16 BJH pore size distributions ของซิลิกาที่เตรียมขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.8 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและขนาดรูพรุนของเมโซพอร์ซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง

ชนิดของ ซีฟเบส	ชนิด ซิลิกา	Specific Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)	d (Å)	a ₀ (Å)	Wall thickness (Å)
ไม่มี	ND	2069	1.248	24.13	34.75	40.13	16.00
ชาเลน	SB	1568	1.637	41.75	39.76	45.91	4.16
ซาโลเฟน	SLB	1401	1.564	44.65	42.05	48.56	3.91
แฮน	HB	1388	1.356	39.08	41.25	47.63	8.55

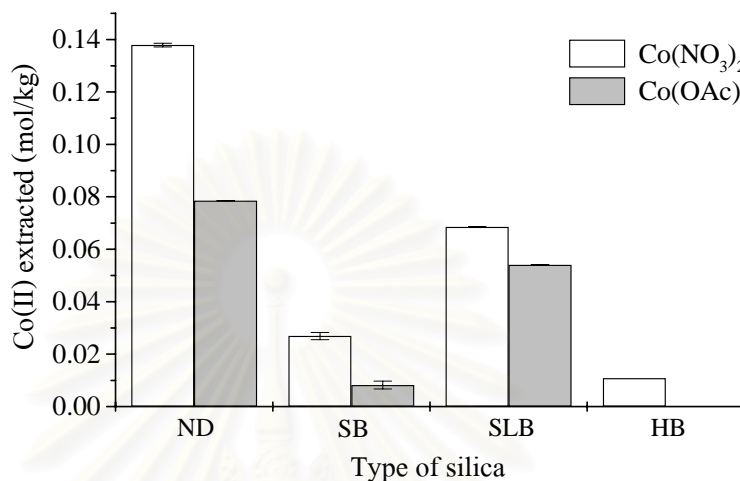
* Specific surface area (a): BET equation; pore volume (V_p): single-point volume at P/P₀=0.99; pore size: 4V_p/a, by BET; d = basal spacing from XRD; a₀ = 2d/3^{1/2}; wall thickness = a₀-pore size.

3.2.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะ

ชนิดของไอออนโลหะที่นำมาใช้ในการศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะของเมโซพอร์ซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันและที่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันซีฟเบสในหัวข้อนี้เหมือนกับหัวข้อ 3.1.3. ได้แก่ Co(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III) และ Cu(II) ซึ่งมีรายละเอียดแบ่งตามโลหะแต่ละชนิด ได้ดังนี้

3.2.3.1. Co(II)

ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติด้านการสกัด Co(II) ในน้ำของซิลิกาชนิด ND, SB, SLB และ HB ที่ทำการศึกษาในงานวิจัยครั้งนี้ ได้แก่ ชนิดของเกลือโคบอลต์ที่ใช้เป็นสารละลายโลหะเริ่มต้น ได้แก่ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 ปริมาณ Co(II) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ เมื่อใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Co}(\text{OAc})_2$ เป็นสารละลายเริ่มต้น

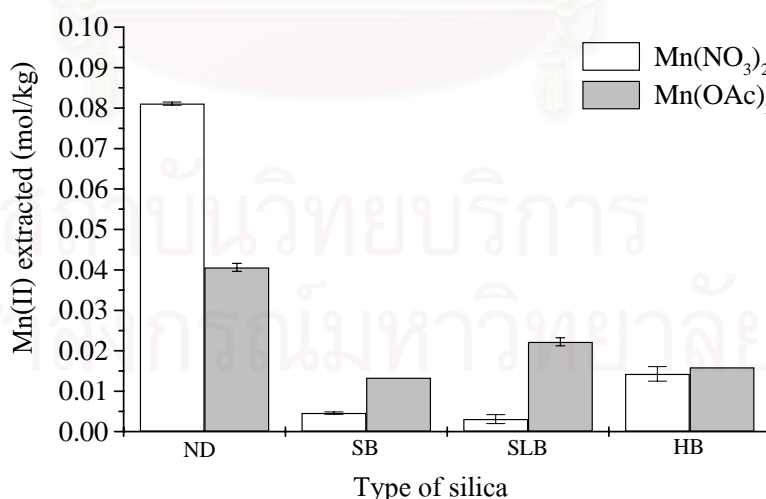
จากผลการทดลองข้างต้น จะเห็นได้ว่าเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสี่ชนิดให้ผลการสกัด Co(II) ในทำนองเดียวกัน กล่าวคือ สามารถสกัด Co(II) ในภาวะที่มีไนเตรตไอออนปนอยู่ในสารละลายได้ดีกว่าในภาวะที่มีแอสซิเตดไอออนปนอยู่ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการที่แอสซิเตดไอออนสามารถทำปฏิกิริยากับโคบอลต์เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อน $\text{Co}(\text{OAc})^+$ [30] ส่งผลให้มีปริมาณ Co(II) ในสารละลายที่สามารถทำปฏิกิริยากับ active site ของซิลิกาได้น้อยลง อย่างไรก็ตาม พบว่าแนวโน้มความสามารถในการสกัด Co(II) ของซิลิกาเป็นไปในทำนองเดียวกัน ไม่ว่าจะทำการสกัด Co(II) ในภาวะที่มีไนเตรตไอออนหรือที่มีแอสซิเตดไอออนปนอยู่ก็ตาม กล่าวคือ ND สามารถสกัด Co(II) ได้มากกว่า SLB, SB และ HB ตามลำดับ ซึ่งการที่เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนสกัด Co(II) ได้ดีมากกว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิฟเบสชนิดอื่นนั้น น่าจะเป็นผลมาจากการจัดเรียงโครงสร้างของโมเลกุลซาโลเฟน ในลักษณะที่ทำให้เกิดช่องว่างแบบระนาบจตุรัส (square planar) ทำให้สมบัติในการเป็น tetradentate ligand ดีขึ้น ส่วนการที่เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันแฮนสกัด Co(II) ได้น้อยนั้นน่าจะมีสาเหตุหลักมาจากการกีดขวางเนื่องจากขนาด (steric hindrance) ที่เกิดจากหมู่เมทิลที่ต่ออยู่กับ C ของหมู่ imine ทำให้การจัดเรียงโครงสร้างของโมเลกุลแฮน เพื่อให้เกิดช่องว่างแบบระนาบจตุรัสมีการเบี่ยงเบนไป ส่งผลให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้น้อยลง

อนึ่ง ในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (SB) ได้ตรวจพบการหลุดออกของโมเลกุลซาเลนหลังการสกัด ซึ่งการหลุดออกนี้น่าจะเป็นอีกหนึ่งสาเหตุที่มีผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพในการสกัด Co(II) ของซิลิกาชนิดดังกล่าว

นอกจากนั้น เมื่อเปรียบเทียบค่าการสกัด Co(II) ในน้ำของซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนทั้งสามชนิดที่ศึกษาในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ โดยใช้สารละลาย $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ เป็นสารละลายเริ่มต้น พบว่า RNNS สามารถสกัด Co(II) ได้ดีกว่า RNCS และ SB ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการที่ซิลิกาชนิด RNNS และ RNCS มีซาเลนอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาในปริมาณที่สูงกว่าซิลิกาชนิด SB (เนื่องจากสามารถตรวจพบปริมาณ accessible salen ได้) จึงส่งผลให้โอกาสในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างซาเลนกับ Co(II) ในซิลิกาทั้งสองชนิดมีมากกว่า ส่วนในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันนั้นพบว่าซิลิกาชนิด ND สามารถสกัด Co(II) ได้ดีกว่า RNC และ RNN ซึ่งอาจเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะของ ND ซึ่งมากกว่า RNC และ RNN ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่รายงานในตารางที่ 3.4 และ 3.8 ได้มาจากการทดลองกับเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา (calcined silica) ดังนั้น จึงควรทำการทดลองวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของเมโซพอร์สซิลิกาก่อนการเผา (as-synthesized silica) ด้วย

3.2.3.2. Mn(II)

ได้ทำการศึกษาปัจจัยด้านชนิดของเกลือโลหะที่มีผลต่อสมบัติด้านการสกัด Mn(II) ในน้ำของเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสี่ชนิดเช่นกัน โดยชนิดของเกลือแมงกานีสที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.18

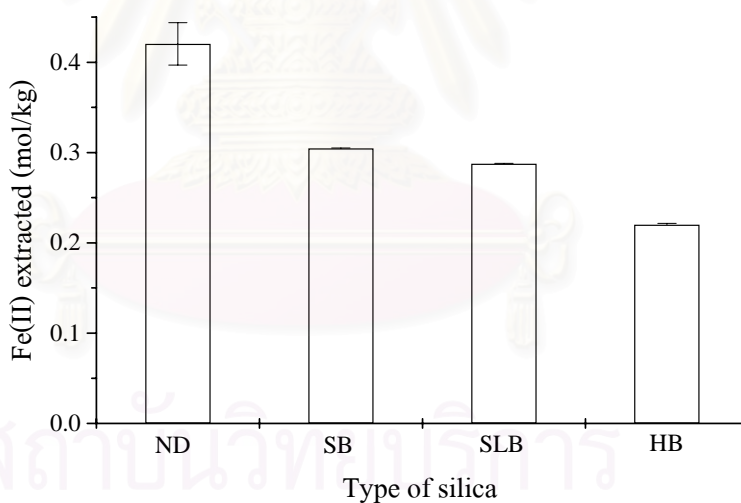


รูปที่ 3.18 ปริมาณ Mn(II) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ เมื่อใช้ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ เป็นสารละลายโลหะเริ่มต้น

จากผลการสกัด Mn(II) ที่ได้แสดงในรูปที่ 3.18 จะเห็นได้ว่า เมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันสามารถสกัด Mn(II) ที่มาจากเกลือโลหะทั้งสองชนิดได้ดีกว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตทุกชนิดที่ทำการศึกษา อย่างไรก็ตาม ค่าการสกัด Mn(II) ที่ได้นั้นมีค่าน้อยมาก แม้แต่ซิลิกาชนิด ND ที่สกัด Mn(II) ได้มากที่สุดยังสกัดได้เพียง 16 ppm หรือคิดเป็น 18% ของปริมาณ Mn(II) ที่ใช้ในการศึกษา ดังนั้นซิลิกาที่เตรียมได้ทั้งหมดนี้จึงไม่เหมาะต่อการนำมาใช้เป็นสารดูดซับในกรณีที่แหล่งน้ำมีการปนเปื้อนของ Mn(II) สูง

3.2.3.3. Fe(II)

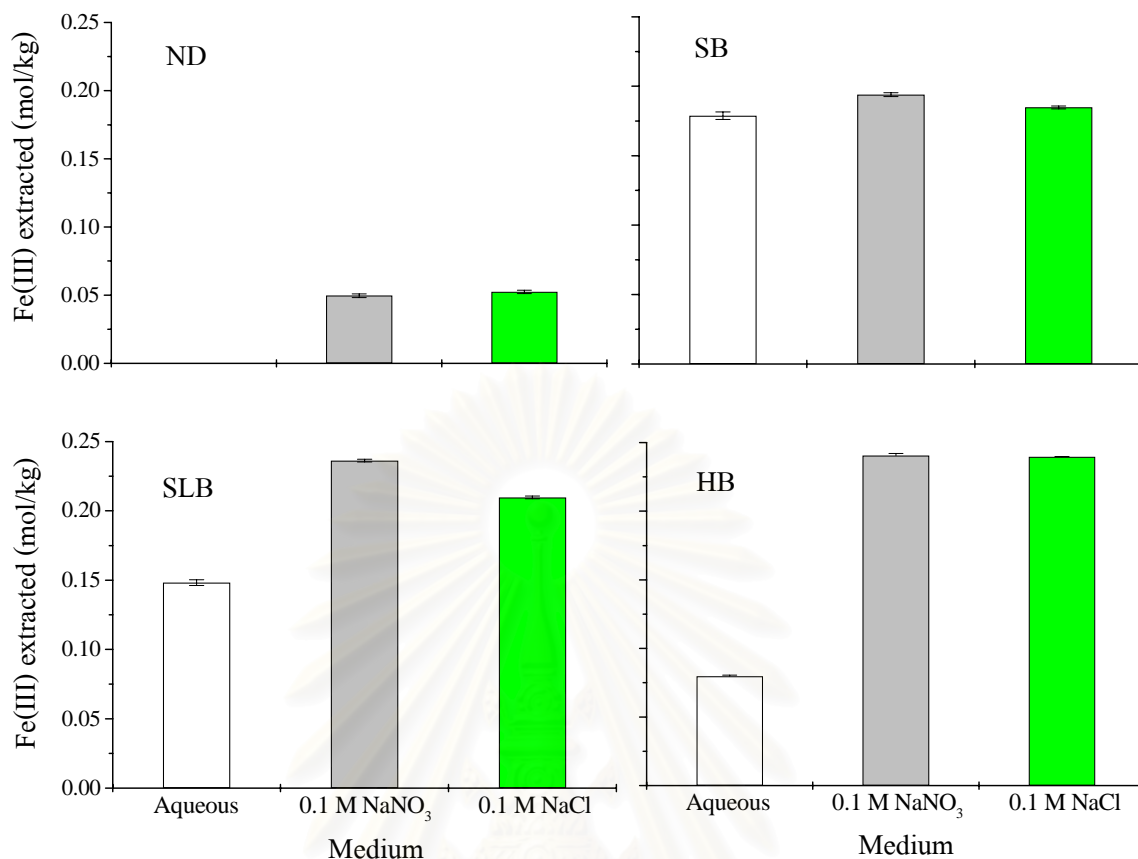
ในกรณีของการศึกษาสมบัติของเมโซพอร์สซิลิกาในการสกัดเหล็ก ได้เริ่มต้นทำการศึกษาดังกล่าวถึงความสามารถในการสกัด Fe(II) ในน้ำก่อน โดยใช้ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ เป็นสารเริ่มต้น ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.19 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน สามารถสกัด Fe(II) ได้มากกว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนต ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองตอนที่ 1.3.2. ที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนั้น เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการสกัด Fe(II) ของซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟเนตทั้งสามชนิด พบว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันเฮกซามีน สามารถสกัด Fe(II) ได้น้อยที่สุด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากโครงสร้างของเฮกซามีน ตามที่ได้กล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้



รูปที่ 3.19 ปริมาณ Fe(II) ในน้ำที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาชนิดต่างๆ

3.2.3.4. Fe(III)

ได้ทำการศึกษาถึงชนิดไอออนอื่นที่มีในสารละลายที่มีผลต่อการสกัด Fe(III) ของซิลิกาชนิด ND, SB, SLB และ HB โดยทำการทดลองสกัด Fe(III) จากสารละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ในน้ำ, ในสารละลาย 0.1 M NaNO_3 และในสารละลาย 0.1 M NaCl ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.20



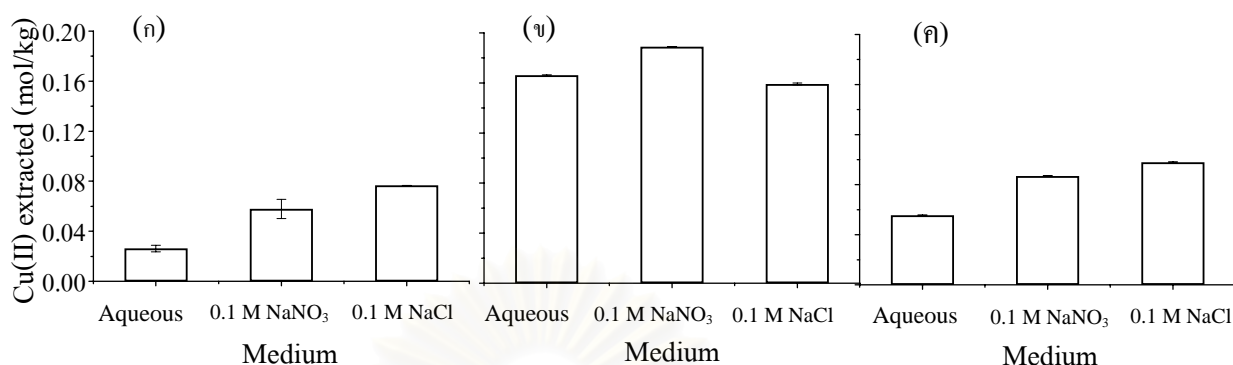
รูปที่ 3.20 ปริมาณ Fe(III) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาทั้งสี่ชนิดเมื่ออยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ

จากผลการทดลองข้างต้น จะเห็นได้ว่าซิลิกาทั้งสี่ชนิดสามารถสกัด Fe(III) ได้มากขึ้น เมื่อมีไอออนอื่นปนอยู่ในสารละลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันแอส ซึ่งพบว่าค่าการสกัด Fe(III) นั้นเพิ่มขึ้นมาก ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจาก Na⁺ ที่ปนอยู่ในสารละลายเข้าไปแทนที่ CTA⁺ บางส่วนที่อาจมีอยู่ในซิลิกา โดย CTA⁺ นี้จะมีบทบาทในการจัดวาง Fe(III) ไม่ให้เข้าไปทำปฏิกิริยากับ silanol group หรือหมู่ฟังก์ชันซิวเบสบนซิลิกา ดังนั้นการแทนที่ของ Na⁺ จึงช่วยให้ไอออนของโลหะสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ active site ของซิลิกาได้สะดวกขึ้นส่งผลให้การสกัดดีขึ้น

3.2.3.5. Cu(II)

ได้ทำการศึกษาสมบัติในการสกัด Cu(II) ของซิลิกาทั้งสี่ชนิดที่ pH 2.5 ในตัวกลางชนิดต่างๆ ได้แก่ ในน้ำ, ในสารละลาย 0.1 M NaNO₃ และในสารละลาย 0.1 M NaCl โดยใช้ Cu(NO₃)₂ เป็นแหล่งที่มาของ Cu(II) และใช้ 1 M HNO₃ ในการปรับค่า pH ของสารละลาย ผลการศึกษาพบว่า เมโซพอร์สซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันใดๆ ไม่สามารถสกัด Cu(II) ได้เลยในทุกภาวะที่

ทำการศึกษ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในหัวข้อ 3.1.3.4. ส่วนผลการสกัด Cu(II) ของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟตทั้งสามชนิดนั้น แสดงดังรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 ปริมาณ Cu(II) ที่ถูกสกัดโดยเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟต (ก) ซาเลน (ข) ซาโลเฟนและ (ค) แสน เมื่ออยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 3.21 จะเห็นได้ว่าเมื่อมีไอออนอื่นปนอยู่ในสารละลาย เมโซพอร์สซิลิกาทั้งสามชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันซัลเฟตมีแนวโน้มในการสกัด Cu(II) ได้มากขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจาก Na⁺ ตามที่กล่าวมาแล้ว และเมื่อพิจารณาค่าการสกัด Cu(II) ของเมโซพอร์สซิลิกาแต่ละชนิด พบว่า เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนสามารถสกัด Cu(II) ได้มากกว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันแสนและเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างของซัลเฟตแต่ละชนิด ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว

อนึ่ง เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการสกัด Cu(II) ในทุกภาวะที่ทำการศึกษาของเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนทั้งสามชนิด ได้แก่ RNNS, RNCS และ SB พบว่า RNNS มีความสามารถในการสกัด Cu(II) สูงที่สุด ดังนั้นในกรณีของการสกัด Cu(II) ด้วยเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน จึงควรใช้วิธีการเตรียมซิลิกาแบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ RNNS

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1. สรุปผลการทดลอง

4.1.1. เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (salen) ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิลิกาชนิดต่างๆ โดยใช้ EtOH เป็นตัวทำละลาย

การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนจากสารตั้งต้นซิลิกาสองชนิด ได้แก่ เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาและซิลิกาเจล 60 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารเป็น $140 \text{ H}_2\text{O} : 0.09 \text{ CTAB} : 13 \text{ EtOH} : 0.09 \text{ Salen}$ ต่อสารตั้งต้นซิลิกา 1 โมล ทำให้ได้เมโซพอร์สซิลิกาที่มีปริมาณซาเลน 1.67 และ 1.02 มิลลิโมล ตามลำดับ โดยเมโซพอร์สซิลิกาที่เตรียมขึ้นจากเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผามีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ในขณะที่เมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์จากซิลิกาเจล 60 นั้น มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะชนิดต่างๆ ของซิลิกา ได้แสดงให้เห็นว่า ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนทั้งสองชนิดมีความเลือกจำเพาะ (selectivity) ในการสกัด Fe(III) และ Cu(II)

4.1.2. เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน ซาโลเฟน และแฮน ที่เตรียมโดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นซิลิกาและใช้ MeOH เป็นตัวทำละลาย

เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลน (SB) ซาโลเฟน (SLB) และแฮน (HB) สามารถสังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน $1 \text{ TEOS} : 140 \text{ H}_2\text{O} : 0.18 \text{ CTAB} : 13 \text{ MeOH} : 0.08 \text{ Schiff's base}$ โดยมีปริมาณซาเลน ซาโลเฟน และแฮน ในซิลิกา 1.44, 1.36 และ 1.42 มิลลิโมล ตามลำดับ ซึ่งซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ทั้งสามชนิดล้วนมีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ (lamellar) อย่างเป็นระเบียบ การตรวจสอบสมบัติด้านการสกัดโลหะชนิดต่างๆ ของซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิปเบสทั้งสามชนิดพบว่า ซิลิกาดังกล่าวมีความเลือกจำเพาะต่อการสกัด Fe(III) และ Cu(II) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีของการสกัด Cu(II) พบว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาโลเฟนสามารถสกัด Cu(II) ได้ในปริมาณที่มากกว่าเมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซาเลนและแฮน ตามลำดับ

4.2. ข้อเสนอแนะ

1. การศึกษาผลของแอนไอออนชนิดอื่น เช่น SO_4^{2-} , CO_3^{2-} และ PO_4^{3-} ที่มีต่อการสกัดโลหะของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ได้
2. การประยุกต์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันซิปเบสในการสกัดโลหะปนเปื้อนที่มีอยู่ในน้ำเสียที่มาจากแหล่งน้ำชุมชนหรืออุตสาหกรรม

รายการอ้างอิง

1. Nigel, J. K. Simpson. Solid-phase extraction. New York: Marcel Dekker, (2000): 4-12, 29.
2. Berthod, A. Silica: Backbone material of liquid chromatographic column packings. J. chromatogr. 549 (1991): 1-28.
3. Brinker, C. J. and Scherer, G. W. Sol-gel science. London: Academic press, (1990): 108-109, 581.
4. Boos, A., Intasiri, A., Brunette, J. -P. and Leroy, M. J. F. Surfactant-templated silica doped with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP) as a new sorbent. J. Mater. Chem. 12 (2002): 886-889.
5. Yi, G. -R. and Yang, S. -M. Microstructure of porous silica prepared in aqueous and nonaqueous emulsion templates. Chem. Mater. 11 (1999): 2322-2325.
6. Antonietti, M., Berton, B., Christine, G. and Hentze, H. P. Synthesis of mesoporous silica with large pore and bimodal pore size distribution by templating of polymer lattices. Adv. Mater. 10 (1998): 154-160.
7. Lev, O. Diagnostic application of organically doped sol-gel porous glass. Analisis 20 (1992): 543-553.
8. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature 359 (1992): 710-712.
9. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T -W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992): 10834-10843.
10. Chen, C. -Y., Burkett, S. L., Li, H. -X. and Davis, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. Micropor. Mater. 2 (1993): 27-34.
11. Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P., Schuth, F. and Stucky, G. D. Generalized synthesis of periodic surfactant inorganic composite-materials. Nature 368 (1994): 317.
12. Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B. F., Schuth, F. and Stucky, G. D. Organization of organic

- molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. Chem. Mater. 6 (1994): 1176-1191.
13. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today 41 (1998): 207-219.
 14. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl.Chem. 57 (1985): 603-619.
 15. Cai, Q., Luo, Z. S., Pang, W. Q., Fan, Y. W., Chen, X. H. and Cui, F. Z. Dilute solution Routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium. Chem. Mater. 13 (2001): 258-263.
 16. Kim, G. -J. and Shin, J.-H. Application of new unsymmetrical chiral Mn(II), Co(II,III) and Ti(IV) salen complexes in enantioselective catalytic reaction. Catal. Lett. 63 (1999): 83-90.
 17. Lloret, F., Mollar, M. and Faus, J. Solution chemistry of N,N'-ethylenebis (salicylidene imine) and its copper(II), nickel(II) and iron(III) complex. Inorg. Chim. Acta 189 (1991): 195-206.
 18. Schildcrout, S. M., Srihari, S. and Masnovi, J. Comparative chemical-ionization and electron-ionization mass spectra of salen complexes with metals of the first transition series. Inorg. Chem. 34 (1995): 4117-4122.
 19. Shamsipur, M., Ghiasvand, A. R., Sharghi, H., Naeimi, H. Solid phase extraction of ultra trace copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base. Anal. Chim. Acta 408 (2000): 271-277.
 20. Mirkhani, V., Tangestanijad, S., Moghadam, M. and Moghbel, M. Rapid and efficient oxidative decarboxylation of carboxylic acids with sodium periodate catalyzed by manganese (III) Schiff base complexes. Bioorg. Med. Chem. 12 (2004): 1-4.
 21. Hirayama, N., Taga, J., Oshima, S., Honjo, T. Sulfonamide-type di-Schiff base ligands as chelate extraction reagents for divalent metal cation. Anal. Chim. Acta 466 (2002): 295-301.
 22. Mokaya, R. On the extended recrystallisation of mesoporous silica: characterization of restructured pure silica MCM-41. J. Mater. Chem. 12 (2002): 3027-3033.

23. Diaz, I., Joaquin, P. –P. and Terasaki, Osamu. Structural study by transmission and scanning electron microscopy of the time-dependent structural change in M41S mesoporous silica (MCM-41 to MCM-48, and MCM-50). J. Mater. Chem. 14 (2004): 48-53.
24. Wei, Y., Xu, J., Dong, H., Dond, H. J., Qiu, K. and Jansen-Varnum, S. A. Preparation and physisorption characterization of D-glucose-templated mesoporous silica sol-gel materials. Chem. Mater. 11 (1999): 2023-2029.
25. Ezzat, M., Mohamed, E. and Salwa, A. Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono-and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff's base towards some heavy metal ions. Talanta 54 (2001): 243-253.
26. Khaled, S., Mohammed, A., Issa, R. M. and Elmorsi, R. Separation and preconcentration in batch mode of Cd, Cr, Cu, Mn and Pb by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldehyde. Talanta 58 (2002): 289-300.
27. Pornmanee Khamloet. Synthesis and characterization of Schiff's base doped mesoporous silica and application to solid-phase extraction of metal. Master's Thesis, Department of Chemistry faculty of science, Graduate School, Chulalongkorn University, 2004.
28. Larry, L. H. and West, J. K. The sol-gel process. Chem. Rev. 90(1990): 33-72.
29. Nagamine, S., Endo, A., Nakaiwa, M., Nakane, T., Kurumada, K-ich. and Tanigaki, M. Synthesis of submillimeter-thick films of surfactant templated mesoporous silica. Micropor. Mesopor. 45 (2001): 181-189.
30. Dean, J. A. Lange's Handbook of chemistry. New York: Mcgraw-hill book company, (1979): 54.



ภาคผนวก

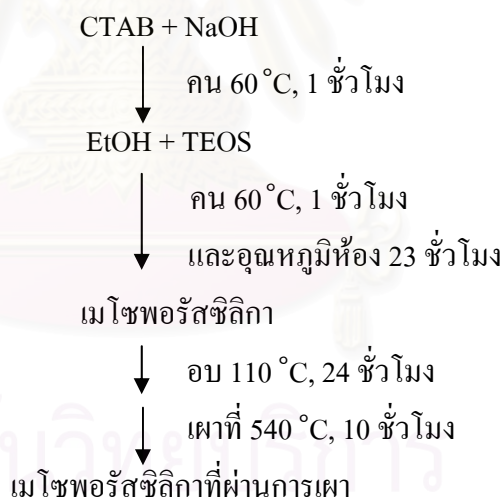
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก 1

การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา

การสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา (calcined mesoporous silica) เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นซิลิกา ใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารในการสังเคราะห์เป็น 1 TEOS : 140 H₂O : 0.18 CTAB : 13 EtOH โดยน้ำอยู่ในรูปของ 0.1 M NaOH และมีวิธีการสังเคราะห์ดังนี้

ผสมสารละลาย 0.1 M NaOH กับ CTAB ในขวดแก้วสำหรับสังเคราะห์ คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ 60 °C จากนั้นเติม EtOH และ TEOS ลงในขวดดังกล่าว คนต่อที่อุณหภูมิเดียวกันอีก 1 ชั่วโมงและคนที่อุณหภูมิห้องอีก 23 ชั่วโมง กรองซิลิกาที่ได้ด้วยกระดาษกรอง whatman เบอร์ 5 แล้วล้างด้วย 10⁻³ M HNO₃ และน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง จนสารละลายที่ได้จากการกรองมีสมบัติเป็นกลาง (วัดด้วย pH meter) นำซิลิกาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C 24 ชั่วโมง แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 540 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะได้ซิลิกาที่ผ่านการเผาเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นซิลิกาในการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันขนาเลนต่อไป ซึ่งวิธีการสังเคราะห์สามารถสรุปเป็นแผนผังได้ดังนี้



รูปที่ ผ.1.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นซิลิกา

ภาคผนวก 2

การคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา

การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซิลิกาในทางทฤษฎี สามารถคำนวณได้จากองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซิลิกา ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็นเมโซพอร์ซิลิกาที่ผ่านการเผาและซิลิกาเจล 60 และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ตารางที่ ผ2.1 องค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ RNN, RNNS, RNC และ RNCS

สารตั้งต้น	RNN		RNNS		RNC		RNCS	
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)
calcined silica	2.0005	0.0333	2.0006	0.0333	-	-	-	-
Silica gel 60	-	-	-	-	2.0002	0.0333	2.0001	0.0333
H ₂ O	83.92	4.662	83.92	4.662	83.92	4.662	83.93	4.663
CTAB	1.0923	2.997x10 ⁻³	1.0924	2.9973x10 ⁻³	1.0923	1.9970x10 ⁻³	1.093	2.9990x10 ⁻³
EtOH	19.9463	0.4329	19.9439	0.4329	19.9463	0.433	19.9441	0.433
Salen	-	-	-	1.6707x10 ⁻³	-	-	-	1.0205x10 ⁻³

พิจารณาจากตารางที่ ผ2.1

- สำหรับซิลิกาชนิด RNN

จาก ปริมาณ calcined silica คิดเป็น SiO₂ = 2.0005 g

ปริมาณ CTAB 1.0923 g คือมี CTA⁺ = (1.0923/364.46) x 284.56 = 0.8528 g

รวมปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา = 0.8528 g

เมื่อนำหนักของซิลิกา = 2.0005 + 0.8528 = 2.8533 g

ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาคิดเป็น (0.8528/2.8533) x 100 = 29.89 %

ในกรณีของซิลิกาชนิด RNC สามารถคำนวณหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซิลิกาได้โดยใช้วิธีเดียวกัน

- สำหรับซิลิกาชนิด RNNS

$$\begin{aligned}
 \text{จาก ปริมาณ calcined silica คิดเป็น SiO}_2 &= 2.0006 \text{ g} \\
 \text{ปริมาณ CTAB 1.0924 g คือมี CTA}^+ &= (1.0924/364.46) \times 284.56 = 0.8529 \text{ g} \\
 \text{ปริมาณซาเลนที่มีอยู่ในซิลิกา} &= 1.6707 \times 10^{-3} \times 268.32 = 0.4483 \text{ g} \\
 \text{รวมปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา} &= 0.8529 + 0.4483 = 1.3012 \text{ g} \\
 \text{เมื่อน้ำหนักของซิลิกา} &= 2.0006 + 0.8529 + 0.4483 = 3.3018 \text{ g} \\
 \text{ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาคิดเป็น } &= (1.3012/3.3018) \times 100 = 39.41 \%
 \end{aligned}$$

ในกรณีของซิลิกาชนิด RNCS สามารถหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาได้โดยใช้วิธีเดียวกัน

ตอนที่ 2 การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอร์ซิลิกา ที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นซิลิกาเป็น TEOS และใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ ๒.2 องค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ ND, SB, SLB และ HB

สารตั้งต้น	ND		SB		SLB		HB	
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)
TEOS	5.2085	0.0250	5.2087	0.0250	5.2108	0.0250	5.2109	0.0250
H ₂ O	63.01	3.500	63.05	3.503	63.04	3.502	63.02	3.500
CTAB	1.6401	4.500x10 ⁻³	1.6411	4.503x10 ⁻³	1.6424	4.506x10 ⁻³	1.6425	4.510 x10 ⁻³
MeOH	10.4147	0.3251	10.4130	0.3250	10.4146	0.3250	10.4146	0.3250
Schiff's base	-	-	-	1.4372x10 ⁻³	-	1.398 x10 ⁻³	-	1.423 x10 ⁻³

พิจารณาจากตารางที่ ๒.2

- สำหรับซิลิกาชนิด ND

จาก ปริมาณ TEOS 0.0250 mol จะได้ SiO₂ 0.0250 mol

$$\begin{aligned}
 \text{คิดเป็น SiO}_2 &= 0.0250 \times 60.0843 = 1.5021 \text{ g} \\
 \text{ปริมาณ CTAB 1.6401 g คือมี CTA}^+ &= (1.6401/364.46) \times 284.56 = 1.2805 \text{ g} \\
 \text{รวมปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา} &= 1.2805 \text{ g} \\
 \text{เมื่อน้ำหนักของซิลิกา} &= 1.5021 + 1.2805 = 2.7826 \text{ g} \\
 \text{ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาคิดเป็น } &= (1.2805/2.7826) \times 100 = 46.02 \%
 \end{aligned}$$

- สำหรับซิลิกาชนิด SB

จาก ปริมาณ TEOS 0.0250 mol จะได้ SiO_2 0.0250 mol

คิดเป็น SiO_2	=	0.0250×60.0843	=	1.5021 g
ปริมาณ CTAB 1.6401 g คือมี CTA^+	=	$(1.6401/364.46) \times 284.56$	=	1.2805 g
ปริมาณซาเลนที่มีอยู่ในซิลิกา	=	$1.4372 \times 10^{-3} \times 268.32$	=	0.3856 g
รวมปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา	=	$1.2813 + 0.3856$	=	1.6669 g
เมื่อนำหนักของซิลิกา	=	$1.5021 + 1.2813 + 0.3856$	=	3.1690 g
ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาคิดเป็น		$(1.6669/3.1690) \times 100$	=	52.60 %

- สำหรับซิลิกาชนิด SLB

จาก ปริมาณ TEOS 0.0250 mol จะได้ SiO_2 0.0250 mol

คิดเป็น SiO_2	=	0.0250×60.0843	=	1.5021 g
ปริมาณ CTAB 1.6424 g คือมี CTA^+	=	$(1.6424/364.46) \times 284.56$	=	1.2823 g
ปริมาณซาโลเฟนที่มีอยู่ในซิลิกา	=	$1.3975 \times 10^{-3} \times 316$	=	0.4416 g
รวมปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา	=	$1.2823 + 0.4416$	=	1.7239 g
เมื่อนำหนักของซิลิกา	=	$1.5021 + 1.2823 + 0.4416$	=	3.2260 g
ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาคิดเป็น		$(1.7239/3.2260) \times 100$	=	53.44 %

- สำหรับซิลิกาชนิด HB

จาก ปริมาณ TEOS 0.0250 mol จะได้ SiO_2 0.0250 mol

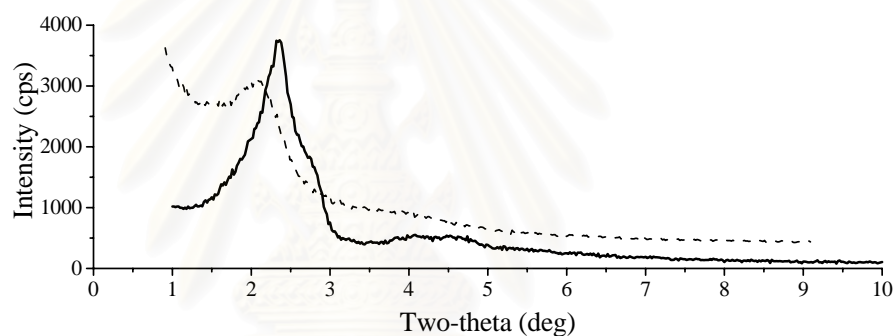
คิดเป็น SiO_2	=	0.0250×60.0843	=	1.5021 g
ปริมาณ CTAB 1.6425 g คือมี CTA^+	=	$(1.6425/364.46) \times 284.56$	=	1.2824 g
ปริมาณแซนที่มีอยู่ในซิลิกา	=	$1.4229 \times 10^{-3} \times 296$	=	0.4212 g
รวมปริมาณสารอินทรีย์ในซิลิกา	=	$1.2824 + 0.4212$	=	1.7036 g
เมื่อนำหนักของซิลิกา	=	$1.5021 + 1.2824 + 0.4212$	=	3.2057 g
ดังนั้น ปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาคิดเป็น		$(1.7036/3.2057) \times 100$	=	53.14 %

ภาคผนวก 3

รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์

1. เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผา (calcined mesoporous silica)

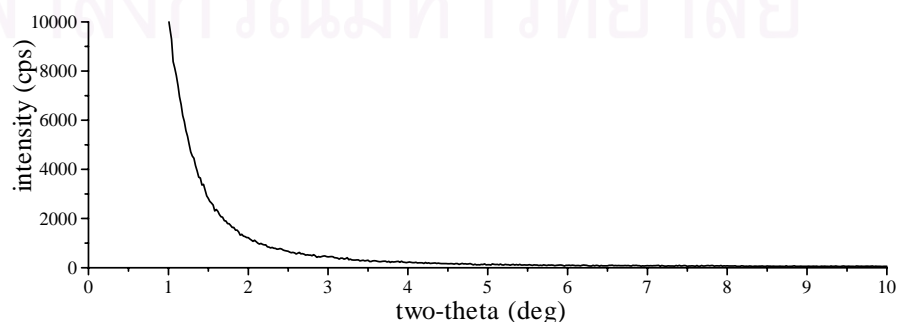
เมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิลิกาในหัวข้อ 1.1.1. นั้น ได้มาจากการสังเคราะห์ตามวิธีการทดลองที่เขียนไว้ในภาคผนวก 1 และเมื่อนำซิลิกาที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังการเผาไปตรวจหาลักษณะความเป็นผลึกด้วยเทคนิค x-ray diffraction ปรากฏผลดังแสดงในรูปที่ ผ3.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่ารูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์สซิลิกาที่ผ่านการเผาชนิดนี้ มีพีกปรากฏให้เห็นที่ 2θ เท่ากับ 2.2° ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบของเมโซพอร์สซิลิกา



รูปที่ ผ3.1 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของเมโซพอร์สซิลิกาที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ (เส้นทึบ: as-synthesized silica; เส้นประ: calcined silica)

2. ซิลิกาเจล 60

จากการตรวจสอบลักษณะความเป็นผลึกของซิลิกาเจล 60 ด้วยเทคนิค x-ray diffraction ปรากฏว่ารูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาเจล 60 ที่ได้ไม่ปรากฏพีกใดๆ ให้เห็น (รูปที่ ผ4.2) ซึ่งแสดงว่าซิลิกาเจล 60 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นซิลิกาในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน



รูปที่ ผ3.2 รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ของซิลิกาเจล 60 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธนาวดี ธาราธีรภาพ เกิดเมื่อวันที่ 23 กันยายน พ.ศ. 2523 ที่โรงพยาบาลเอกชน จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษาระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนอุดมวิทยา เมื่อปี พ.ศ. 2535 ระดับมัธยมศึกษาตอนต้นจากโรงเรียนเขมะสิริอนุสสรณ์ เมื่อปี พ.ศ. 2538 ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย แผนการเรียนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนเขมะสิริอนุสสรณ์ เมื่อปี พ.ศ. 2541 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2545 จากนั้นได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทที่สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2546 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษา 114/10 ถ. แสงชูโต ต. บ้านโป่ง อ. บ้านโป่ง จ. ราชบุรี 70110



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย