



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ ไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรเพื่อเป็นอุปกรณ์รับรู้เพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II)
ไอออน
Modified hydroxyapatite as sensor for cadmium(II) ion detection

ชื่อนิสิต นางสาวนัจฉรินทร์ จงสมชัย
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรเพื่อเป็นอุปกรณ์รับรู้
เพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน

Modified hydroxyapatite as sensor for
cadmium(II) ion detection

โดย

นางสาวนัจฉรินทร์ จงสมชัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

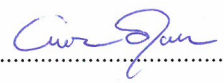
ปีการศึกษา 2560

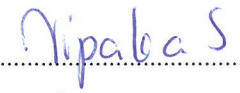
โครงการ ไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรเพื่อเป็นอุปกรณ์รับรู้เพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน
โดย นางสาวนัจฉรินทร์ จงสมชัย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภรณ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.นิปกา สุขภิรมย์)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรเพื่อเป็นอุปกรณ์รับรู้เพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน
ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวนัจนันท์ จงสมชัย เลขประจำตัว 5733114423
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่อบ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

พัฒนาวิธีการใหม่ในการตรวจวัดเชิงสีเพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนโดยใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนเป็นอุปกรณ์รับรู้ของแข็ง ทำการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ XRD จากนั้นทำการดัดแปรด้วยไดไทโชน โดยการเปลี่ยนแปลงสีของไดไทโชน-ไฮดรอกซีแอฟาไทต์เกิดจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียม(II) ไอออนกับไดไทโชนโดยเมื่อความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนเพิ่มขึ้น สีของไฮดรอกซีแอฟาไทต์เปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนไปเป็นสีส้มซึ่งสามารถสังเกตผลการทดลองได้ด้วยตาเปล่าและสามารถวัดค่าความเข้มของสีได้จากโปรแกรม Image J ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการตรวจวัดของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปร ได้แก่ ความเข้มข้นของไดไทโชน ระยะเวลาในการตรวจวัด ค่าพีเอชเริ่มต้นของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออน และผลของไอออนโลหะที่อาจรบกวนการตรวจวัด พบว่าความเข้มข้นของไดไทโชนที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมวัสดุตรวจวัดคือ 0.18 มิลลิโมลาร์ สามารถตรวจวัดได้ดีที่ค่าพีเอชเริ่มต้นของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนเท่ากับ 7 โดยใช้ระยะเวลาในการตรวจวัด 5 นาที จากผลการทดลองภายใต้สภาวะดังกล่าวทำให้ได้กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของแคดเมียม(II) ไอออนที่มีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 20 - 80 ppb โดยความเข้มข้นแคดเมียม(II) ไอออนที่ต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดและแปรผลการตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่าเท่ากับ 20 ppb

คำสำคัญ: ไฮดรอกซีแอฟาไทต์, อุปกรณ์รับรู้, แคดเมียม(II) ไอออน, ไดไทโชน

Project Title Modified hydroxyapatite as sensor for cadmium(II) ion detection
Student Name Miss Natjanan Chongsomchai Student ID 5733114423
Advisor Name Assistant Professor Fuangfa Unob, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

A new colorimetric method for the detection of cadmium ion in aqueous solution was developed using hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) modified with dithizone as a solid sensor. Hydroxyapatite was successfully prepared and characterized by FT-IR and XRD prior to the modification with dithizone. The color change of dithizone-hydroxyapatite was based on the complexation between cadmium ion and dithizone. The color of modified hydroxyapatite changed from pale yellow to orange, with increasing concentration of cadmium ion. The color was observed by naked eye and the color intensity was determined by Image J program. The effect of various parameters including dithizone concentration, detection time, initial pH of the cadmium solution and interfering metal ions were investigated. The suitable condition to prepare the materials was by using 0.18 mM dithizone solution. The suitable pH for detection was pH 7 and the detection time was 5 min. By using the proposed method, the linear range for cadmium ions detection was in the range of 20-80 ppb. The limit of detection was 20 ppb by naked eyes.

Keywords: hydroxyapatite, sensor, cadmium (II) ion, dithizone

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้จะไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีหากมิได้รับความอนุเคราะห์อย่างสูงจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่ณอบ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ผู้วิจัยตระหนัก ถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ ตลอดจน ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภรณ์ และ อาจารย์ ดร.นิปกา สุขภรณ์ ผู้ซึ่งให้เกียรติ เป็นกรรมการสอบโครงการวิจัยในครั้งนี้สำหรับคำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้งานวิจัยนี้มีความถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณพี่ๆ นิสิตปริญญาโทและปริญญาเอกทุกคน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมาชิกหน่วยวิจัยการ วิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม (EARU) แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สละเวลาช่วยอำนวยความสะดวกตลอด การทำวิจัย ขอขอบพระคุณสำหรับคำแนะนำ ความคิดเห็น รวมไปถึงความช่วยเหลือที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับ แนวทางในการทำโครงการวิจัยนี้ ทำให้ผู้วิจัยสามารถนำมาวิเคราะห์วางแผนในการทำงานวิจัย ซึ่งเป็น ประโยชน์อย่างมาก

ขอขอบคุณนายอิทธิพันธ์ ดวงงาม นิสิตระดับปริญญาตรีในกลุ่มวิจัยเดียวกันนี้ รวมถึงเพื่อนๆ พี่ๆ ที่ ผู้วิจัยไม่สามารถกล่าวนามได้หมดในที่นี้ สำหรับกำลังใจ ความช่วยเหลือ คำแนะนำและความคิดเห็นที่ทำให้ งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2560 และขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้ ให้ความอนุเคราะห์เรื่องสถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์ต่าง ๆ และอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย	1
1.2.1 วัตถุประสงค์	1
1.2.2 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.3 แนวความคิดและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
1.4.1 ไฮดรอกซีแอฟาไทต์	5
1.4.2 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับไดโทโซนและการประยุกต์ใช้.....	6
1.4.3 กระบวนการดูดซับ (adsorption process)	7
1.4.3.1 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption)	7
1.4.3.2 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)	7
1.5 ประโยชน์ที่ได้จากการวิจัย	8
บทที่ 2 การทดลอง	9
2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	9
2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	9
2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	10
2.4 ขั้นตอนการทดลอง	10

2.4.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอลฟาไทด์.....	10
2.4.2 การเตรียมไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซน	11
2.4.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม (II) ไอออน	12
2.4.4 การทดลองการวิเคราะห์แคดเมียมด้วยไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ที่ตัดแปร	12
2.4.4.1 การศึกษาความเข้มข้นของไดโทโซนที่เหมาะสมในการตัดแปรไฮดรอกซีแอลฟาไทด์	12
2.4.4.2 การศึกษาระยะเวลาในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย.....	12
2.4.4.3 การศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้	13
2.4.4.4 การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีต่อการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย.....	13
2.4.4.5 การศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะหนักอื่น	13
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	15
3.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอลฟาไทด์.....	15
3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้	15
3.2.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy.....	15
3.2.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction.....	16
3.3 การเตรียมไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซน	17
3.4 การทดลองการวิเคราะห์แคดเมียมด้วยไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ที่ตัดแปร	17
3.4.1 การศึกษาความเข้มข้นของไดโทโซนที่เหมาะสมในการตัดแปรไฮดรอกซีแอลฟาไทด์	17
3.4.2 การศึกษาระยะเวลาในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย	20
3.4.3 การศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้	21
3.4.4 การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีต่อการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย.....	24
3.4.5 การศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะหนักอื่น	25
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	27
4.1 สรุปผลการทดลอง.....	27
4.2 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นต่อไป.....	27
เอกสารอ้างอิง.....	28
ภาคผนวก	33
ประวัติผู้วิจัย	37

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2. 1 ชนิดและรุ่นของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	9
ตารางที่ 2. 2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	9
ตารางที่ 3. 1 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.06 mM เมื่อทดสอบกับสารละลายแคลเซียม(II) ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ	17
ตารางที่ 3. 2 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.09 mM เมื่อทดสอบกับสารละลายแคลเซียม(II) ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ	17
ตารางที่ 3. 3 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM เมื่อทดสอบกับสารละลายแคลเซียม(II) ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ	18
ตารางที่ 3. 4 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรหลังจากทดสอบกับสารละลายแคลเซียม(II) ไอออน เป็นเวลา 5 และ 30 นาที	20
ตารางที่ 3. 5 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรหลังจากทดสอบกับสารละลายแคลเซียม(II) ไอออนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	21
ตารางที่ 3. 6 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรหลังจากทดสอบกับสารละลายแคลเซียม(II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นต่างกัน	24
ตารางที่ 3. 7 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรหลังจากทำการทดสอบกับสารละลายโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.53 μ M และ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 7	26
ตารางที่ 5. 1 วัสดุตรวจวัดคือไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.06 mM	33
ตารางที่ 5. 2 วัสดุตรวจวัดคือไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.09 mM	33
ตารางที่ 5. 3 วัสดุตรวจวัดคือไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM	33
ตารางที่ 5. 4 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้และค่า pH ก่อนและหลังการตรวจวัดของสารละลายแคลเซียม (II) ไอออน ระยะเวลา 5 นาที	34
ตารางที่ 5. 5 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้และค่า pH ก่อนและหลังการตรวจวัดของสารละลายแคลเซียม (II) ไอออน ระยะเวลา 30 นาที	34
ตารางที่ 5. 6 ศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคลเซียม (II) ไอออนที่ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยสารละลายไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM จะสามารถตรวจวัดได้	34
ตารางที่ 5. 7 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคลเซียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 5 และ pH หลังการทดสอบ	35
ตารางที่ 5. 8 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคลเซียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 6 และ pH หลังการทดสอบ	35
ตารางที่ 5. 9 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคลเซียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 7 และ pH หลังการทดสอบ	35

ตารางที่ 5. 10 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 8 และ pH หลังการทดสอบ 36

ตารางที่ 5. 11 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับทดสอบไอออนที่อาจรบกวนการตรวจวัด และ pH หลังการทดสอบ..... 36



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีแอฟาไทต์แบบเฮกซะโกนอล.....	5
รูปที่ 1. 2 โครงสร้างของไดไทโซน.....	6
รูปที่ 1. 3 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ (M) กับไดไทโซน.....	6
รูปที่ 3. 1 ลักษณะของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สังเคราะห์ได้.....	15
รูปที่ 3. 2 IR spectrum ของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สังเคราะห์ได้.....	16
รูปที่ 3. 3 XRD pattern ของของแข็งที่สังเคราะห์ได้.....	16
รูปที่ 3. 4 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียม(II) ไอออนกับไดไทโซน.....	19
รูปที่ 3. 5 วงล้อสีและความยาวคลื่นในการดูดกลืนพลังงานของแสง.....	22
รูปที่ 3. 6 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่ได้จากการตรวจวัดโดยใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ ดัดแปรด้วยสารละลายไดไทโซนความเข้มข้น 0.18 mM.....	23
รูปที่ 3. 7 กราฟแสดงค่าความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปร.....	25



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อมเป็นเรื่องที่สำคัญและอยู่ในความสนใจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหามลพิษทางน้ำ เนื่องจากน้ำเป็นสิ่งสำคัญในการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตรวมถึงมนุษย์ และมีบทบาทสำคัญหลายประการในกระบวนการทำงานของร่างกาย [1] จากการใช้สารเคมีกันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการผลิต ทำให้มีสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรม รวมถึงมีสารปนเปื้อนในแหล่งน้ำที่ประชาชนใช้ในการอุปโภคบริโภค ซึ่งสารปนเปื้อนที่กล่าวมานั้นรวมถึงสารเคมีต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น โลหะหนัก เป็นต้น ซึ่งน้ำที่ใช้อุปโภคและบริโภคต้องสะอาดและไม่มีสิ่งปนเปื้อนที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพเกินเกณฑ์มาตรฐาน จึงมีความจำเป็นต้องมีการตรวจวัดคุณภาพของแหล่งน้ำอย่างสม่ำเสมอ

แคดเมียมจัดเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม แคดเมียมที่ปนเปื้อนในธรรมชาติเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น การทำเหมือง [2] การขุดโลหะด้วยไฟฟ้า [3] อุตสาหกรรมปุ๋ย [4] เป็นต้น แคดเมียมที่ปนเปื้อนในน้ำส่วนใหญ่อยู่ในรูปของไอออน (Cd^{2+}) ลักษณะทางกายภาพคือไม่มีสีและไม่มีกลิ่น เมื่อมนุษย์ได้รับแคดเมียมเข้าสู่ร่างกายจะก่อให้เกิดโรคร้ายต่าง ๆ ได้แก่ โรคไต [5-7] โรคมะเร็งกระเพาะอาหาร [8] โรคกระดูกพรุน [9] โรคมะเร็งปอด [10] นอกจากการรับแคดเมียมเข้าสู่ร่างกายผ่านการรับประทานอาหารหรือดื่มน้ำที่ไม่สะอาดมีแคดเมียมปนเปื้อนแล้ว หากทำงานอยู่ในพื้นที่บริเวณที่มีการใช้หรือมีโลหะหนักชนิดนี้อยู่ เช่น การทำงานในเหมือง หรือทำงานในโรงงานอุตสาหกรรม ก็มีโอกาที่จะได้รับสารพิษนี้เข้าสู่ร่างกายและสะสมจนก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพได้เช่นกัน [11]

ปัจจุบันมีวิธีการมากมายในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย เช่น atomic absorption spectroscopy [12-13], inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [14-15], fluorescence method [16-18] เป็นต้น เทคนิคหรือวิธีการเหล่านี้มีประโยชน์ คือ ให้ผลการตรวจวัดที่มีความแม่นยำและมีความเที่ยง รวมทั้งมีความไวสูง แต่อย่างไรก็ตาม การใช้เทคนิคเหล่านี้ในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนนั้นจำเป็นต้องมีขั้นตอนการเตรียมสารละลายตัวอย่างที่มีความยุ่งยาก ต้องการผู้ที่มีความชำนาญในการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ อีกทั้งเครื่องมือที่ใช้ยังมีขนาดใหญ่และมีราคาแพง ทำให้เป็นอุปสรรคต่อการใช้งานในภาคสนาม จากเหตุผลที่กล่าวมานี้ทำให้เทคนิคการตรวจวัดที่มีราคาถูก สะดวกต่อการใช้งานในพื้นที่และให้ผลการตรวจสอบได้ทันทีนั้นจึงเป็นที่ต้องการ

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1.2.1 วัตถุประสงค์

- เตรียมไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรด้วยไดโพรโซนเพื่อเป็นอุปกรณ์รับรู้ตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน
- ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรด้วยไดโพรโซนเพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน

1.2.2 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรพื้นผิวของไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีด้วยไฮโดรเจนเพื่อกำหนดคุณสมบัติในการตรวจวัดแคดเมียมไอออนที่ความเข้มข้นในระดับส่วนในพันล้านส่วน รวมถึงศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการตรวจวัดและผลของไอออนของโลหะหนักชนิดอื่นที่อาจรบกวนการตรวจวัดแคดเมียมไอออนด้วยไฮดรอกซีแอลฟาไทด์ดัดแปรนี้

1.3 แนวความคิดและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การวิเคราะห์โลหะหนักทั้งแบบปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์โดยวิธีทั่วไปมักใช้เครื่องมือที่มีขนาดใหญ่และมีราคาแพง จำเป็นต้องให้ผู้เชี่ยวชาญเป็นผู้วิเคราะห์และแปลผลข้อมูลที่ได้ ทำให้ไม่สะดวกในการใช้งานสำหรับบุคคลทั่วไป จึงมีหลายงานวิจัยที่ศึกษาและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์โลหะหนักที่ไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่ไม่สะดวกและราคาแพงเหล่านั้น โดยมุ่งเน้นไปในส่วนของการทดสอบและแปลผลการทดสอบที่ง่ายขึ้น กล่าวคือ ผู้ใช้งานสามารถแปลผลการทดสอบได้ด้วยตนเองด้วยวิธีการอย่างง่าย เช่น การสังเกตผลการทดลองด้วยตาเปล่า อีกทั้งขนาดของอุปกรณ์ตรวจวัดยังมีขนาดเล็กลง ทำให้สะดวกต่อการใช้งานมากขึ้น ยกตัวอย่างเช่นงานวิจัยต่อไปนี้

Xie และคณะ [19] ได้ศึกษาการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายด้วยการสังเกตการเปล่งแสง fluorescence (“turn-on”) ด้วย fluorescent InP nanoprobe และใช้ InP nanocrystal หรือ indium phosphide nanocrystal เป็นสารทดสอบ โดยผสม InP nanocrystal ลงไปในสารละลายตัวอย่างก่อนนำไปฉายแสงจากหลอดกำเนิดแสง UV ที่ความยาวคลื่น 365 nm เพื่อสังเกตการเปล่งแสง fluorescence ซึ่งพบว่าเทคนิคนี้สามารถตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนได้ที่ความเข้มข้น 20 μM และเลือกจำเพาะต่อแคดเมียม(II) ไอออนได้ดี อีกทั้งยังตรวจวัดได้รวดเร็ว สามารถตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนได้ทั้งในสภาพแวดล้อมที่เป็น hydrophobic และ hydrophilic แต่งานวิจัยนี้ยังมีข้อเสีย เนื่องจากทำได้เพียงในส่วนของคุณภาพวิเคราะห์ ยังไม่สามารถทำปริมาณวิเคราะห์ได้

Tekuri และ Trivedi [20] ศึกษาการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ thiophene-2-carboxylic acid hydrazide เพื่อนำมาใช้เป็น chemosensor สำหรับตรวจวัดคอปเปอร์(II) ไอออนและแคดเมียม(II) ไอออนในน้ำด้วยเทคนิคการวัดสี โดยสังเคราะห์อนุพันธ์ของสารนี้ 4 ชนิด เมื่อนำไปทดสอบกับไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ พบว่ามีเพียง 2 ชนิดเท่านั้นที่สามารถใช้ในการตรวจวัดได้ โดยสามารถใช้อนุพันธ์ชนิดที่ 3 ได้แก่ thiophene-2-carboxylic acid (1H-pyrrol-2-ylmethylene)-hydrazide ในการตรวจวัดคอปเปอร์(II) ไอออนได้ ส่วนแคดเมียม (II) ไอออน สามารถใช้อนุพันธ์ชนิดที่ 4 ได้แก่ thiophene-2-carboxylic acid isoquinolin-1-ylmethylene-hydrazide ในการตรวจวัดได้ โดยเมื่ออนุพันธ์ชนิดที่ 3 ทำปฏิกิริยากับคอปเปอร์(II) ไอออน หรือ อนุพันธ์ชนิดที่ 4 ทำปฏิกิริยากับแคดเมียม(II) ไอออน สีของสารละลายเปลี่ยนจากไม่มีสีไปเป็นสีเหลือง จากผลการทดลองพบว่าเทคนิคนี้มีการเลือกจำเพาะที่ดีและมีความไวกับไอออนโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย โดยมีผลการทดสอบที่ชัดเจนและสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ความเข้มข้นต่ำสุดของคอปเปอร์(II) ไอออนและแคดเมียม(II) ไอออนที่สามารถใช้เทคนิคนี้ในการทดสอบได้คือ 2.8×10^{-6} mol/L และ 2.0×10^{-7}

mol/L ตามลำดับ แต่เทคนิคนี้ยังมีข้อเสีย คือ การเตรียมสารทดสอบซึ่งเป็นอนุพัทธ์นั้นต้องสังเคราะห์ขึ้นมา และใช้ตัวทำลายอินทรีย์ในการเตรียม ส่งผลให้ขั้นตอนการทำงานเพิ่มขึ้น ไม่สะดวกต่อการใช้งาน

จากงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นการวิเคราะห์ในระบบสารละลาย ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ศึกษาพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดโลหะหนักขนาดเล็กที่ใช้วัสดุที่สามารถหาได้ง่ายหรือย่อยสลายได้ในธรรมชาติ เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการผลิตอุปกรณ์การตรวจวัด ทำให้ราคาถูกลง อีกทั้งยังเป็นการลดปริมาณขยะที่ย่อยสลายยากเมื่อใช้งานเสร็จ ยกตัวอย่างเช่นงานวิจัยต่อไปนี้

Ding และคณะ [21] ศึกษาเทคนิคการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย โดยสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จาก quinoline และใช้เป็น fluorescent probe เพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนบนกระดาษกรองด้วยเทคนิคการวัดสี พบว่าสามารถสังเกตผลการทดสอบได้ด้วยตาเปล่า โดยสังเกตความเข้มของสีเหลืองที่ลดลงไปเมื่อความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายลดลง ดังนั้นเทคนิคที่ศึกษาในงานวิจัยนี้มีความไวและมีการเลือกจำเพาะที่ดี สามารถตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนได้ที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดเท่ากับ 4×10^{-6} mol/L

Zhao และคณะ [22] ได้พัฒนาเทคนิคการตรวจวัดตะกั่วและแคดเมียม(II) ไอออนในปริมาณน้อย โดยใช้สารทดสอบเป็นไดไทโซน (Dithizone ; Dz) เคลือบบน cellulose acetate membrane (CAM) เมื่อนำไปตรวจวัดตะกั่วและ/หรือแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $Dz-Pb^{2+}/Cd^{2+}$ จากนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนี้จะถูกตัดแปรเพิ่มเติมด้วยซัลเฟอร์ได้เป็น $Dz-PbS/CdS$ แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา silver stain ต่อไป โดยนำ silver nanoparticles เข้ามาจับบน CAM ที่มีสารประกอบเชิงซ้อน $Dz-PbS/CdS$ อยู่ จะทำให้สีของ CAM เปลี่ยนจากสีขาวไปเป็นสีเทา โดยสามารถสังเกตผลการทดลองได้ด้วยตาเปล่า และยังสามารถทำปริมาณวิเคราะห์แบบ semi-quantitative ได้โดยอาศัยข้อมูลค่า gray value ของสีที่เกิดขึ้น ผลการทดลองในงานวิจัยนี้พบว่า เทคนิคนี้มีความไวและสามารถตรวจวัดตะกั่วและ/หรือแคดเมียม (II) ไอออนที่มีในสารตัวอย่างได้ละเอียดถึงความเข้มข้นระดับ 1 nM ให้ผลการทดสอบชัดเจน อีกทั้งยังสามารถทำปริมาณวิเคราะห์ได้ แต่ยังมีข้อเสียคือการเตรียมอุปกรณ์ที่จะใช้ในการทดสอบนั้นมีความซับซ้อน และยังมีการเลือกจำเพาะสำหรับตะกั่วและแคดเมียม (II) ไอออนได้ไม่ดี

Liu และคณะ [23] ได้ศึกษาตัดแปรเส้นใยฝ้ายด้วยอนุพัทธ์ของ porphyrin เพื่อใช้ในการตรวจวัดและดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย โดยเคลือบ 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridino)porphyrin tetra(*p*-toluenesulfonate) ลงบนเส้นใยฝ้ายเพื่อใช้เป็นวัสดุทดสอบ ผลการศึกษาพบว่าวัสดุดังกล่าวมีความจุในการดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนเท่ากับ 0.8638 mmol/g และการดูดซับเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว สามารถดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนได้มากกว่า 90% ของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายความเข้มข้น 4 mM ภายในเวลา 2 นาที และเมื่อนำวัสดุไปใช้ตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน สามารถสังเกตเห็นสีที่เปลี่ยนแปลงไปของเส้นใยได้ชัดเจนด้วยตาเปล่า สามารถนำไปใช้สำหรับทำคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ได้ในเวลาเดียวกัน อีกทั้งยังสามารถดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนออกจากสารละลายตัวอย่างได้อีกด้วย

นอกจากวัสดุที่ได้กล่าวมา ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ก็เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่น่าสนใจ โดยไฮดรอกซีแอฟาไทต์สามารถพบได้ในธรรมชาติ เป็นสารที่เป็นองค์ประกอบของกระดูกและฟันของสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้เองจากปฏิกิริยาทางเคมีภายในห้องทดลอง จึงมีหลายงานวิจัยที่ประยุกต์ใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ในงานทางด้าน การดูดซับโลหะหนัก ยกตัวอย่างเช่นงานวิจัยต่อไปนี้

Joshi และ Manocha [24] ได้ศึกษาการดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนภายในสารละลายด้วยอนุภาคขนาดนาโนของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่าไฮดรอกซีแอฟาไทต์ขนาดนาโนสามารถดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนได้มากที่สุดเท่ากับ 61.72 mg/g ได้ที่อุณหภูมิห้อง การดูดซับที่เกิดขึ้นนั้นเกิดผ่าน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกแคดเมียม(II) ไอออนจะเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนบนพื้นผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ ขั้นต่อมาจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างแคลเซียมและแคดเมียม(II) ไอออนทำให้สามารถดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนเข้าไปในโครงสร้างได้ โดยผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับ Langmuir model ซึ่งสามารถทำนายได้ว่าการดูดซับนี้เป็นการดูดซับเพียงชั้นเดียว (monolayer adsorption) สามารถเกิดขึ้นได้เอง และเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

Piccirillo และคณะ [25] ได้ศึกษาการกำจัดโลหะหนักออกจากสารละลายโดยใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ดัดแปรผิวด้วยการตรึงแบคทีเรีย โดยงานวิจัยนี้ศึกษาแบคทีเรียที่ตรึงลงบนพื้นผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ 3 ชนิด ได้แก่ *Pseudomonas fluorescens* (S3X), *Microbacterium oxydans* (EC29) และ *Cupriavidus* sp. (1C2) งานวิจัยนี้ได้ทดสอบการกำจัดสังกะสีและแคดเมียม(II) ไอออน จากผลการทดลองพบว่าเมื่อตรึงแบคทีเรียลงบนพื้นผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ทำให้สามารถดูดซับทั้งสังกะสีและแคดเมียม(II) ไอออนที่อยู่ในสารละลายได้ดีกว่าการใช้เพียงไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ไม่ถูกดัดแปรผิว ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มี 1C2 ตรึงอยู่นั้นสามารถดูดซับสังกะสีได้มากที่สุดเท่ากับ 0.433 mmol/g ในขณะที่ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ไม่ถูกดัดแปรผิวดูดซับสังกะสีได้เพียง 0.121 mmol/g และไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มี EC29 ตรึงอยู่นั้นสามารถดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนมากที่สุดเท่ากับ 0.090 mmol/g ในขณะที่ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ไม่ถูกดัดแปรผิวดูดซับแคดเมียม(II) ไอออนได้เพียง 0.036 mmol/g

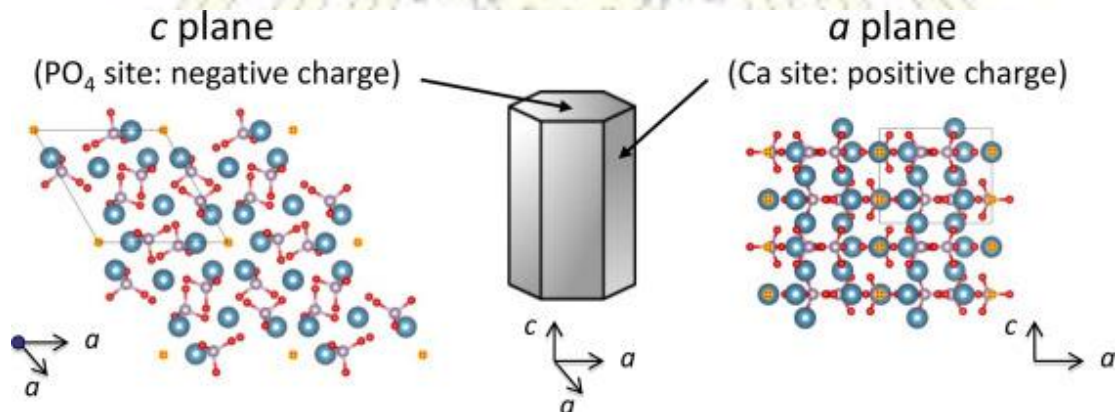
จากงานวิจัยที่ผ่านมา ยังไม่มีการประยุกต์ใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์เป็นวัสดุสำหรับการตรวจวัดโลหะหนัก โครงการนี้จึงสนใจพัฒนาวิธีการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย โดยทำการดัดแปรผิวของอนุภาคไฮดรอกซีแอฟาไทต์ด้วยไดโคโนผ่านกระบวนการการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) เพื่อใช้เป็นวัสดุตรวจวัด เมื่อวัสดุตรวจวัดสัมผัสกับแคดเมียม(II) ไอออนจะเกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีเกิดขึ้น [26-27] ซึ่งทำให้ได้ผลการทดสอบที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า อีกทั้งยังเป็นสารที่ราคาไม่แพง สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้เป็นอนุภาคขนาดนาโนจากปฏิกิริยาเคมี [28] จึงสามารถใช้เป็นอุปกรณ์รับรู้ที่สะดวกต่อการใช้งานมากขึ้นได้

1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 ไฮดรอกซีแอฟาไทต์

ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ (hydroxyapatite ; HAp) เป็นของแข็งสีขาว สูตรทางเคมี คือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ มีมวลสูตรเท่ากับ 1004.6 g/mol เป็นแคลเซียมฟอสเฟตประเภทหนึ่งที่มีความเสถียร มีรูปผลึก [29] เป็นสารอนินทรีย์ที่สามารถพบได้ในกระดูกและฟันของสิ่งมีชีวิต [30] จากงานวิจัยพบว่าไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่เป็นองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิตนั้นสามารถอยู่ในรูปที่เสถียรที่สุดได้ ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิของร่างกาย ค่า pH รวมถึงอิทธิพลของสารต่าง ๆ ภายในร่างกาย [31] นอกจากนี้สามารถพบไฮดรอกซีแอฟาไทต์ได้ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตแล้ว ยังสามารถสังเคราะห์ขึ้นมาจากปฏิกิริยาเคมีได้อีกด้วย [32]

ไฮดรอกซีแอฟาไทต์มีโครงสร้างผลึกได้ 2 แบบ คือ โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) [33] และ โครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก (monoclinic structure) แต่ส่วนใหญ่มักพบในรูปเฮกซะโกนอลมากกว่ามอนอคลินิก ไฮดรอกซีแอฟาไทต์มีระนาบผลึก 2 แบบ โดยไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล (รูปที่ 1.1) จะมีความยาวของขอบตามแกนผลึก (lattice parameter) $a = 9.432 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$ และมุมระหว่างระนาบ a เท่ากับ 120° [34] สามารถขึ้นรูปได้ผ่านกระบวนการตกตะกอนของสารละลายที่อุณหภูมิ 25-100 °C ส่วนไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก จะมีความยาวของขอบตามแกนผลึก $a = 9.4214 \text{ \AA}$, $c = 6.8814 \text{ \AA}$ และมุมระหว่างระนาบ a เท่ากับ 120° สามารถขึ้นรูปได้โดยนำไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอลไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 850 °C และทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิต้อง



รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีแอฟาไทต์แบบเฮกซะโกนอล [35]

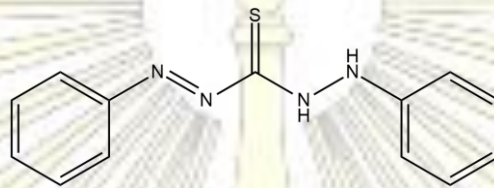
โดยทรงกลมสีน้ำเงิน สีขาว สีแดง และสีเหลือง แทนอะตอมของ Ca, P, O และ OH ตามลำดับ

จากโครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีแอฟาไทต์แบบเฮกซะโกนอลในรูปที่ 1.1 แสดงระนาบ a แสดงความเป็นประจุบวกเนื่องจากมีอะตอมแคลเซียมมาก จึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลที่มีประจุลบได้ดี ส่วนระนาบ c แสดงความเป็นประจุลบ เนื่องจากมีหมู่ฟอสเฟตและไฮดรอกไซด์ไอออนอยู่มาก จึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลที่มีประจุบวกได้ดี นอกจากนี้ค่า pH เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประจุสุทธิบนผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ โดยเมื่อนำไฮดรอกซีแอฟาไทต์ไปจุ่มในสารละลายกรดหรือเบส พบว่าบนผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทต์มีประจุเป็นลบที่ pH 5-8 และมีประจุลบมากขึ้นเรื่อยๆเมื่อ pH เพิ่มขึ้น [36-37] โดย

ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มีความเสถียรที่สุดจะมีอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างแคลเซียมต่อฟอสฟอรัสเท่ากับ 1.67 ที่ pH ช่วง 4-12 [38]

ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ได้รับความสนใจจากนักวิจัยมากมาย เนื่องจาก เป็นสารที่มีประโยชน์ทางด้าน วิทยาศาสตร์ชีวการแพทย์ ยกตัวอย่างเช่น สามารถใช้ในการเสริมกระดูก (bone filler) [39] ใช้เป็น bioactive coating หรือใช้ในระบบขนส่งสารภายในร่างกาย [40] เป็นต้น และยังสามารถใช้เป็นตัวดูดซับสำหรับ สารบางชนิดที่มีประจุหรือสามารถนำไปดัดแปรผิวให้เหมาะกับการประยุกต์ใช้ได้อีกด้วย

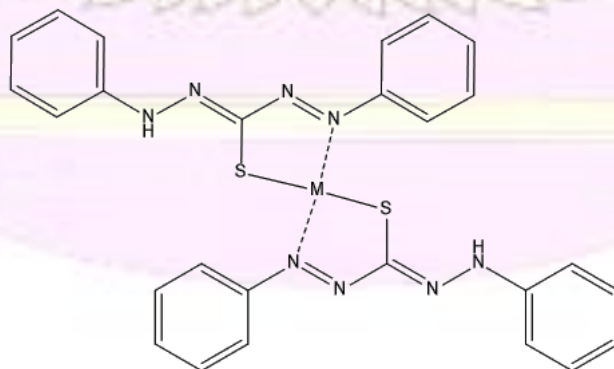
1.4.2 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะกับไดไทโซนและการประยุกต์ใช้ [41-43]



รูปที่ 1. 2 โครงสร้างของไดไทโซน

ไดไทโซน หรือ Diphenylthiocarbazon (รูปที่ 1.2) เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่งประกอบด้วยหมู่เอมีน และหมู่อะโซ (azo group) สังเคราะห์ขึ้นโดย Emil Fisher ในปี ค.ศ. 1882 และ Hellmut Fisher ในปี ค.ศ. 1925 ไดไทโซนละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม เมื่อละลายแล้วมีลักษณะเป็นสารละลายสีเขียว นิยมใช้ ไดไทโซนเป็นรีเอเจนท์หรือสารทดสอบสำหรับโลหะหนักในหลายงานวิจัย เนื่องจากไดไทโซนสามารถเกิด สารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะหนักหลายชนิดได้ โดยมีรูปแบบการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนดังแสดง ในรูปที่ 1.3 ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้มักมีสีผ่านกระบวนการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) โดยปัจจัยในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีระหว่างไดไทโซนกับไอออนโลหะมีดังต่อไปนี้

- ค่า pH ของสารละลายเป็นปัจจัยที่กำหนดความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น เช่น หากสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีที่สภาวะเบส สารประกอบเชิงซ้อนนั้นก็จะสลายตัวที่สภาวะกรด หรือที่ pH ต่ำกว่า 7 ในทางตรงกันข้าม หากสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีที่สภาวะกรด สารประกอบเชิงซ้อนนั้นก็จะสลายตัวที่สภาวะเบส หรือที่ pH สูงกว่า 7
- อาจเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไดไทโซนกับโลหะบางชนิด เช่น Hg, Au และอาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สำหรับโลหะบางชนิด ทำให้มีเกลือเกิดขึ้น



รูปที่ 1. 3 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนโลหะ (M^{2+}) กับไดไทโซน

จากการที่ไดโตนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีกับไอออนโลหะ ทำให้มีการใช้ไดโตนในงานทางด้าน การตรวจวัดปริมาณโลหะโดยวิธีการตรวจวัดเชิงสี (colorimetric method) ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ความเข้มข้นของธาตุหรือสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยตรงด้วยการเปรียบเทียบความเข้มของสีของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์กับสารทดสอบ สีที่เกิดขึ้นจะอยู่ในช่วงการมองเห็นของตาเปล่า ทำให้สามารถตรวจวัดผลการทดลองโดยใช้วิธีนี้ได้ด้วยตาเปล่า อาจมีการวิเคราะห์ร่วมกับเครื่องมืออย่างง่าย เช่น UV-Vis spectrometer วิธีการตรวจวัดนี้สามารถทำได้ทั้งคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ อีกทั้งยังไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อนในการวิเคราะห์

1.4.3 กระบวนการดูดซับ (adsorption process) [44]

การดูดซับ เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมของสารที่บริเวณผิวสัมผัสร่วม (interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สถานะ เช่น ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยเรียกสารที่ถูกดูดซับไว้บนผิวว่า สารถูกดูดซับ (adsorbate) และเรียกสารที่ทำหน้าที่ดูดซับว่า ตัวดูดซับ (adsorbent) โดยการดูดซับแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

1.4.3.1 การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption)

การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้ไม่ต้องการพลังงานกระตุ้น และสามารถเกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย การดูดซับเกิดขึ้นบนผิวของตัวดูดซับโดยตรง และยังสามารถเกิดการดูดซับขึ้นบนชั้นของสารที่ถูกดูดซับไปก่อนหน้านี้ได้อีกด้วย กล่าวคือ การดูดซับเกิดขึ้นได้หลายชั้น (multilayer adsorption) โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ แล้วจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย และเมื่อสารที่ถูกดูดซับหลุดออกจากตัวดูดซับจะยังคงคุณสมบัติทางเคมีเอาไว้เช่นเดิมเหมือนก่อนหน้าที่จะถูกดูดซับ

1.4.3.2 การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)

การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อสารที่ถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาเคมี ณ ตำแหน่งที่จำเพาะเจาะจงบนตัวดูดซับ สมบัติทางเคมีของสารที่ถูกดูดซับอาจเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับก่อนที่จะถูกดูดซับ โดยเมื่อเกิดพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีการใช้พลังงานกระตุ้นในการเกิดพันธะเคมี ด้วยเหตุนี้การทำให้สารที่ถูกดูดซับหลุดออกจากตัวดูดซับจึงทำได้ยาก กล่าวคือ ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (irreversible) และการดูดซับประเภทนี้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) เท่านั้น เกิดขึ้นเฉพาะตำแหน่งจำเพาะที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้บนตัวดูดซับ เมื่อสารที่ถูกดูดซับหลุดออกจากตัวดูดซับอาจมีสมบัติทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากก่อนหน้าที่จะถูกดูดซับ

1.5 ประโยชน์ที่ได้จากการวิจัย

ได้อุปกรณ์รับรู้จากการตัดแปรรูปไฮดรอกซีแอพาไทต์ด้วยไดโคโนที่สามารถตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย



บทที่ 2

การทดลอง

เครื่องมือ วัสดุอุปกรณ์ สารเคมี และขั้นตอนวิธีการทดลองที่ใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดแคดเมียม (II) ไอออนในสารละลายด้วยไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยไทโทเซน มีดังต่อไปนี้

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 2. 1 ชนิดและรุ่นของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	รุ่น, ยี่ห้อ
Balances	SI-234 Summit Series, Denver Instrument Mettler Toledo
Camera	X-E2 kit 18-55 mm, Fujifilm
Centrifuge	UNIVERSAL 320R, Hettich EBA 20, Hettich
Fourier transform infrared spectrometer	NICOLET 6700, Thermo Scientific
Lighting studio box	UDI OBIZ 60, Udiobox
Magnetic stirrer	GEM MS 101, Harikul Science
Micropipette	Transferpette S, BrandTech
Oven	Memmert
pH meter	FiveEasy Plus FEP20, Mettler Toledo
Water purification system	RiOs Essential, Merck Millipore
X-ray diffraction spectrometer	D/Max-2200 Ultima, Rigaku

2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 2. 2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	ผู้ผลิต
Ammonia solution 25%	Merck
Cadmium solution 1000 ppm	Fisher Scientific
Calcium nitrate tetrahydrate 99%	Ajax Finechem
Copper Standard for AAS 1000 ppm	Sigma Aldrich
Chloroform (stabilized with 1% ethanol)	RCI Labscan Limited
Diphenylthiocarbazone (Dithizone)	Sigma Aldrich

ตารางที่ 2.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

Lead standard solution 1000 ppm	Merck
Nitric acid 65%	Merck
Orthophosphoric acid 85%	Carlo Erba reagent
Sodium hydroxide	Merck
Zinc Standard for AAS 1000 ppm	Fluka Analytical

2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- ปีกเกอร์
- ซ้อนดักสาร
- หลอดหยดพลาสติก
- ขวดกำหนดปริมาตร
- แท่งแก้วคนสาร
- โกร่งบดสาร
- ขวดพลาสติก
- กระดาษกรอง เบอร์ 1
- หลอดทดลอง
- พาราฟิล์ม
- แม่เหล็กกวนสาร
- แท่นวางหลอดทดลอง
- เดซิเคเตอร์
- อะลูมิเนียมฟอยล์

2.4 ขั้นตอนการทดลอง

2.4.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์

2.4.1.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์

ในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ปริมาณ 10 g ได้ดัดแปลงมาจากงานวิจัยก่อนหน้าของ Liu และคณะ [45] โดยมีขั้นตอนดังนี้

- ชั่ง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มา 23.5062 g แล้วละลายด้วยน้ำผ่านกระบวนการรีเวอร์สออสโมซิส (RO) ปริมาตร 100 mL
- เตรียมสารละลายกรด H_3PO_4 โดยนำกรด H_3PO_4 เข้มข้น 85% ปริมาตร 3.4 mL ผสมน้ำ RO ปริมาตร 50 mL
- ค่อย ๆ หยดสารละลายกรด H_3PO_4 ที่เตรียมไว้ลงในสารละลาย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ช้า ๆ จนหมด พร้อมกวนสารละลายให้เข้ากันด้วยความเร็วสม่ำเสมอ
- ปรับ pH ของสารละลายผสมจนเป็น 11 ด้วยสารละลาย NH_4OH ชนิดเข้มข้น
- กวนสารละลายให้เข้ากันด้วยความเร็วสม่ำเสมอ 2000 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- แยกสารละลาย NH_4OH ออกจากตะกอนไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ได้โดยใช้ centrifuge และล้างตะกอนด้วยน้ำ RO จนน้ำที่ล้างมี pH อยู่ในช่วง 5-7

- อบตะกอนของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลาข้ามคืน (ประมาณ 15-18 ชั่วโมง) เพื่อระเหยน้ำออกจากตะกอนของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้
- นำตะกอนของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่อบเสร็จแล้วมาบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสารแล้วเก็บในขวดแก้ว จากนั้นเก็บในเดซิเคเตอร์

2.4.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้

พิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่อไปนี้

- **Fourier Transform Infrared spectrophotometer, FT-IR**

วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ FT-IR โหมด transmission โดยเตรียมอัตราส่วนระหว่างไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้กับ KBr เท่ากับ 1 : 100 บดผสมจนสารทั้งสองละเอียดเข้ากัน นำสารที่ผสมแล้วไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่น จากนั้นนำไปวัดค่าสัญญาณ โดยวิเคราะห์ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 400-5000 cm^{-1} และบันทึก IR spectrum

- **X-ray diffractometer, XRD**

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ได้โดยนำไฮดรอกซีแอฟาไทด์มาบดให้เนียนละเอียด แล้วบรรจุลงในภาชนะสำหรับใส่สารตัวอย่าง เปลี่ยนให้ทั่วให้ผิวของตัวอย่างเรียบและเสมอกับขอบของแผ่นที่บรรจุ จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ไปใส่ที่ตำแหน่งตัวอย่างของเครื่อง XRD แล้วเริ่มทำการวิเคราะห์ในช่วง 2θ ตั้งแต่ 5-60 องศา

2.4.2 การเตรียมไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซน

เตรียมไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซนปริมาณ 300 mg ด้วยขั้นตอนต่อไปนี้

- ชั่งไดโทโซน 12.81 mg แล้วละลายด้วยคลอโรฟอร์ม เพื่อเตรียมสารละลายไดโทโซนความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 50 mL
- เติมสารละลายไดโทโซนความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 4.45 mL แล้วเจือจางด้วยคลอโรฟอร์ม เพื่อเตรียมสารละลายไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM ปริมาตร 25 mL
- ชั่งไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่สังเคราะห์ไว้มา 300 mg ใส่บีกเกอร์ขนาด 50 mL
- เติมสารละลายไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM ปริมาตร 15 mL ผสมกับไฮดรอกซีแอฟาไทด์ 300 mg ที่ชั่งเอาไว้
- กวนผสมไฮดรอกซีแอฟาไทด์กับสารละลายไดโทโซนด้วยความเร็วสม่ำเสมอ 2000 rpm ประมาณ 2 ชั่วโมง จนคลอโรฟอร์มระเหยหมด
- อบไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรที่ได้ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดคลอโรฟอร์มที่ยังเหลืออยู่
- เก็บไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรหลังจากอบแล้วไม่ให้โดนแสงหรือสัมผัสกับอากาศมากเกินไปโดยปิดด้วยพาราฟิล์มแล้วหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์

2.4.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม (II) ไอออน

- เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนที่มีความเข้มข้น 1 ppm ปริมาตร 50 mL โดยปิเปตต์สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออน ความเข้มข้น 1000 ppm ปริมาตร 50 μ L ใส่ลงในขวดปริมาตรขนาด 50 mL แล้วสะเทินด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 0.5 mL และเติมน้ำ RO จนถึงขีดกำหนดปริมาตร
- เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 และ 500 ppb ปริมาตร 100 mL โดยการปิเปตต์สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 1 ppm ที่เตรียมไว้มาปริมาตรต่าง ๆ และปรับปริมาตรด้วยน้ำ RO
- เก็บสารละลายที่เตรียมไว้ในขวดพลาสติก

2.4.4 การทดลองการวิเคราะห์แคดเมียมด้วยไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปร

2.4.4.1 การศึกษาความเข้มข้นของไดโทโซนที่เหมาะสมในการดัดแปรไฮดรอกซีแอพาไทต์

- ทำการทดลองเหมือนกับข้อ 2.4.2 แต่ใช้สารละลายไดโทโซนเข้มข้น 0.18, 0.09 และ 0.06 mM
- ชั่งไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนทั้ง 3 ความเข้มข้นลงในหลอดทดลองให้ได้น้ำหนักละเอียดหลอดละใกล้เคียง 10 mg
- ปิเปตต์น้ำ RO ปริมาตร 10 mL ลงในหลอดหนึ่งเพื่อเป็น blank สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 20, 30, 40, 60 และ 80 ppb ลงในแต่ละหลอด ปริมาตรหลอดละ 10 mL
- กวนผสมสารละลายและไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรในแต่ละหลอดด้วยความเร็วสม่ำเสมอ 2000 rpm เป็นเวลา 5 นาที
- แยกสารละลายกับไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรในแต่ละหลอดด้วยเครื่อง centrifuge โดยใช้อัตราการหมุนเหวี่ยง 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาที
- รอเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรไปบันทึกภาพดิจิทัลโดยหยด slurry ลงบนกระดาษกรองที่ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm เพื่อบันทึกผลการทดลอง และวัด pH ของสารละลายที่ดูดแยกออกมา

2.4.4.2 การศึกษาระยะเวลาในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย

- ชั่งไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM อย่างละเอียดลงในหลอดทดลองหลอดละใกล้เคียง 10 mg
- ปิเปตต์น้ำ RO ปริมาตร 10 mL ลงในหลอดหนึ่งเพื่อเป็น blank และปิเปตต์สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 20 และ 40 ppb ลงในหลอดที่เหลือ ปริมาตรหลอดละ 10 mL
- กวนผสมสารละลายและไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรในแต่ละหลอดด้วยความเร็วสม่ำเสมอ 2000 rpm เป็นเวลา 5 และ 30 นาที

- ทำการแยกสารละลายกับไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรด้วยเครื่อง centrifuge โดยใช้อัตราการหมุนเหวี่ยง 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาที
- นำไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรไปบันทึกภาพดิจิทัลเพื่อบันทึกผลการทดลองโดยหยด slurry ลงบนกระดาษกรองที่ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm และวัด pH ของสารละลายที่ดูดแยกออกมา

2.4.4.3 การศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้

- ชั่งไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรด้วยไตโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM อย่างละเอียดลงในหลอดทดลองหลอดละใกล้เคียง 10 mg
- ปิเปตต์น้ำ RO ปริมาตร 10 mL ลงในหลอดหนึ่งเพื่อเป็น blank และปิเปตต์สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 10, 20, 30, 40, 60 และ 80 ppb ลงในหลอดที่เหลือ ปริมาตรหลอดละ 10 mL
- กวนผสมสารละลายและไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรในแต่ละหลอดด้วยความเร็วสม่ำเสมอเป็นเวลา 5 นาที
- ทำการแยกสารละลายกับไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรด้วยเครื่อง centrifuge โดยใช้อัตราการหมุนเหวี่ยง 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาที
- นำไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรไปบันทึกภาพดิจิทัลเพื่อบันทึกผลการทดลองโดยหยด slurry ลงบนกระดาษกรองที่ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm และวัด pH ของสารละลายที่ดูดแยกออกมา

2.4.4.4 การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีต่อการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย

- ชั่งไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรด้วยไตโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM อย่างละเอียด ลงในหลอดทดลองหลอดละใกล้เคียง 10 mg
- ปิเปตต์น้ำ RO ปริมาตร 10 mL ลงในหลอดหนึ่งเพื่อเป็น blank และปิเปตต์สารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 20, 40 และ 80 ppb ที่มี pH ประมาณ 5, 6, 7 และ 8 ลงในหลอดที่เหลือ ปริมาตรหลอดละ 10 mL
- กวนผสมสารละลายและไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรในแต่ละหลอดด้วยความเร็วสม่ำเสมอเป็นเวลา 5 นาที
- แยกสารละลายกับไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรออกจากกันด้วยเครื่อง centrifuge โดยใช้อัตราการหมุนเหวี่ยง 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาที
- นำไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรไปบันทึกภาพดิจิทัลทันทีเพื่อบันทึกผลการทดลองโดยหยด slurry ลงบนกระดาษกรองที่ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm และวัด pH ของสารละลายที่ดูดแยกออกมา

2.4.4.5 การศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะหนักอื่น

- เตรียมสารละลายมาตรฐานแคดเมียม(II) ไอออน, สังกะสี(II) ไอออน, คอปเปอร์(II) ไอออน และ ตะกั่ว(II) ไอออน ความเข้มข้น 0.53 μ M ปริมาตร 100 mL ที่มี pH ใกล้เคียง 7
- ชั่งไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรด้วยไตโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM อย่างละเอียด ลงในหลอดทดลองหลอดละใกล้เคียง 10 mg

- ปิเปตต์น้ำ RO ปริมาตร 10 mL ลงในหลอดหนึ่งเพื่อเป็น blank และปิเปตต์สารละลายมาตรฐานของโลหะไอออนลงในหลอดที่เหลือ ปริมาตรหลอดละ 10 mL
- กวนผสมสารละลายและไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรในแต่ละหลอดด้วยความเร็วสม่ำเสมอ 2000 rpm เป็นเวลา 5 นาที
- แยกสารละลายกับไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรด้วยเครื่อง centrifuge โดยใช้อัตราการหมุนเหวี่ยง 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาที
- นำไฮดรอกซีแอพาไทต์ตัดแปรไปบันทึกภาพดิจิทัลทันทีเพื่อบันทึกผลการทดลองโดยหยด slurry ลงบนกระดาษกรองที่ตัดเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm และวัด pH ของสารละลายที่ดูดแยกออกมา

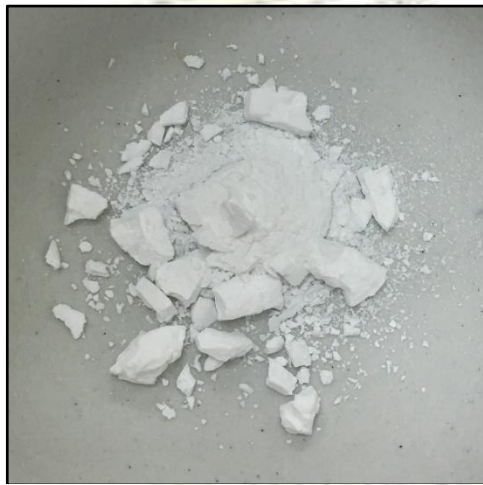


บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์

สังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอนจากสารละลายผสมของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และกรด H_3PO_4 ที่ pH 11 หลังจากการล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำ RO และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C พบว่าของแข็งที่ได้เป็นของแข็งสีขาว (รูปที่ 3.1) ไม่มีกลิ่น ไม่ละลายน้ำ สามารถบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสารได้ง่าย และเก็บไว้ใช้ได้นานโดยเก็บในเดซิเคเตอร์



(a)



(b)

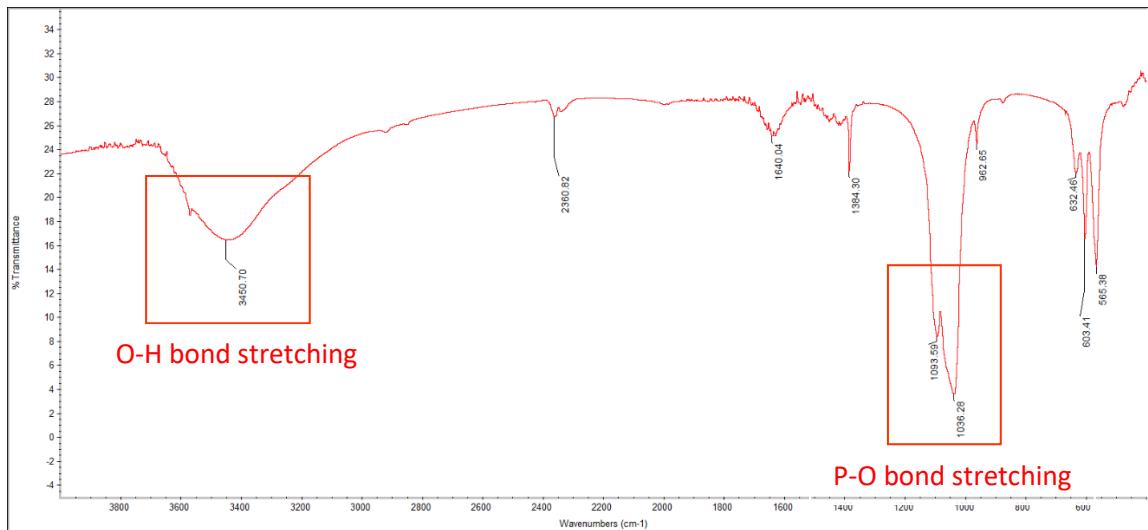
รูปที่ 3.1 ลักษณะของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ (a) ก่อนบดและ (b) หลังบด

3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สังเคราะห์ได้

นำของแข็งที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่อยืนยันว่าได้ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์เป็นไฮดรอกซีแอฟาไทต์

3.2.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared spectroscopy ; FT-IR

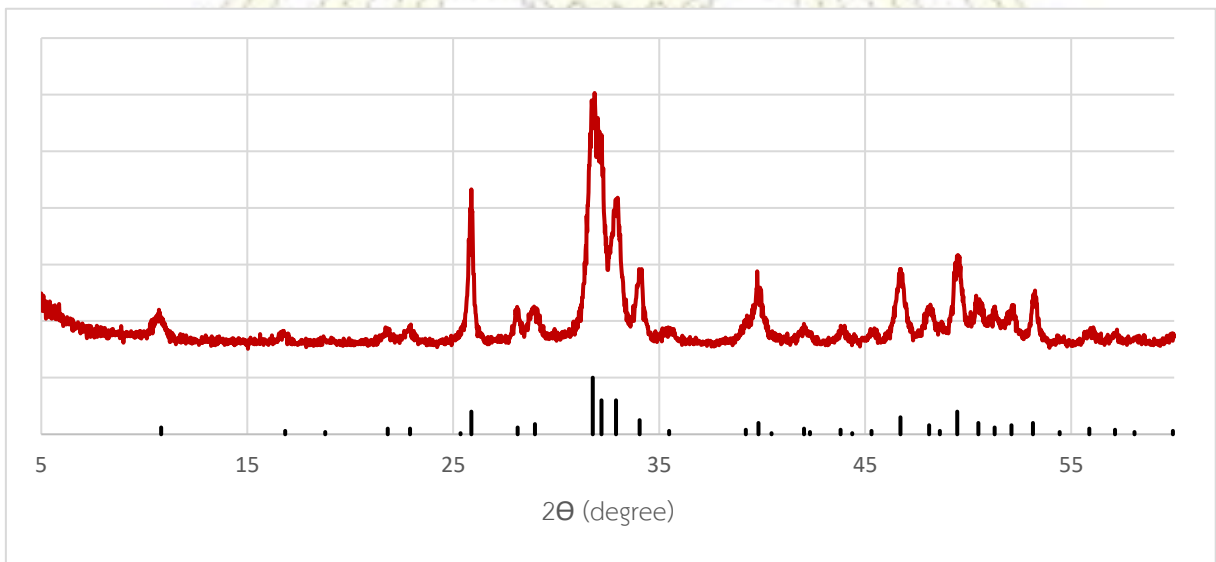
วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของของแข็งที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FT-IR โหมด transmission พิจารณา IR spectrum ที่ได้ในรูปที่ 3.2 พบแถบการดูดกลืนแสงเป็นแถบกว้างที่ความถี่ประมาณ 3450 cm^{-1} เนื่องจาก O-H bond stretching ของหมู่ไฮดรอกซิลและแถบการดูดกลืนแสงที่มีความเข้มสูงที่ความถี่ประมาณ $1036\text{--}1093\text{ cm}^{-1}$ เกิดจาก P-O bond stretching ของหมู่ฟอสเฟต [46] ซึ่งจากสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันที่พบบนของแข็งดังกล่าวสอดคล้องกับโครงสร้างของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ออกมาได้นี้มีโอกาสที่จะเป็นไฮดรอกซีแอฟาไทต์ โดยสามารถยืนยันได้เพิ่มเติมด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction ที่จะอภิปรายต่อไป



รูปที่ 3. 2 IR spectrum ของของแข็งที่สังเคราะห์ได้

3.2.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction ; XRD

เมื่อนำของแข็งที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เพื่อยืนยันว่าของแข็งที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นไฮดรอกซีแอฟาไทต์ได้ XRD pattern ที่มีพีคเกิดขึ้นดังรูปที่ 3.3 แสดงให้เห็นว่าของแข็งนี้มีความเป็นผลึกและปรากฏพีคชัดเจนไฮดรอกซีแอฟาไทต์แบบเฮกซะโกนอลมาตรฐาน จึงสามารถบอกได้ว่าของแข็งนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล ประกอบกับผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR จึงสามารถสรุปได้ว่าของแข็งที่สังเคราะห์ขึ้นมานี้เป็นไฮดรอกซีแอฟาไทต์จริง



รูปที่ 3. 3 XRD pattern ของของแข็งที่สังเคราะห์ได้ เปรียบเทียบกับไฮดรอกซีแอฟาไทต์แบบเฮกซะโกนอลมาตรฐาน (JCPDS card number 09-0432)

3.3 การเตรียมไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซน










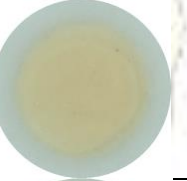





ไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรที่เตรียมได้จากการกวนผสมไฮดรอกซีแอฟาไทด์กับสารละลายไดโทโซนในคลอโรฟอร์ม หลังจากอบให้คลอโรฟอร์มระเหยไปแล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง พบว่าไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนที่ค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเตรียมไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรนี้แล้วควรใช้งานทันทีภายในหนึ่งวัน เนื่องจากไดโทโซนเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก เมื่อเก็บเอาไว้เป็นระยะเวลาานแล้วนำไปใช้ทำการทดลองอาจทำให้ผลการทดลองเกิดความผิดพลาดได้

3.4 การทดลองการวิเคราะห์แคดเมียมด้วยไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ตัดแปร

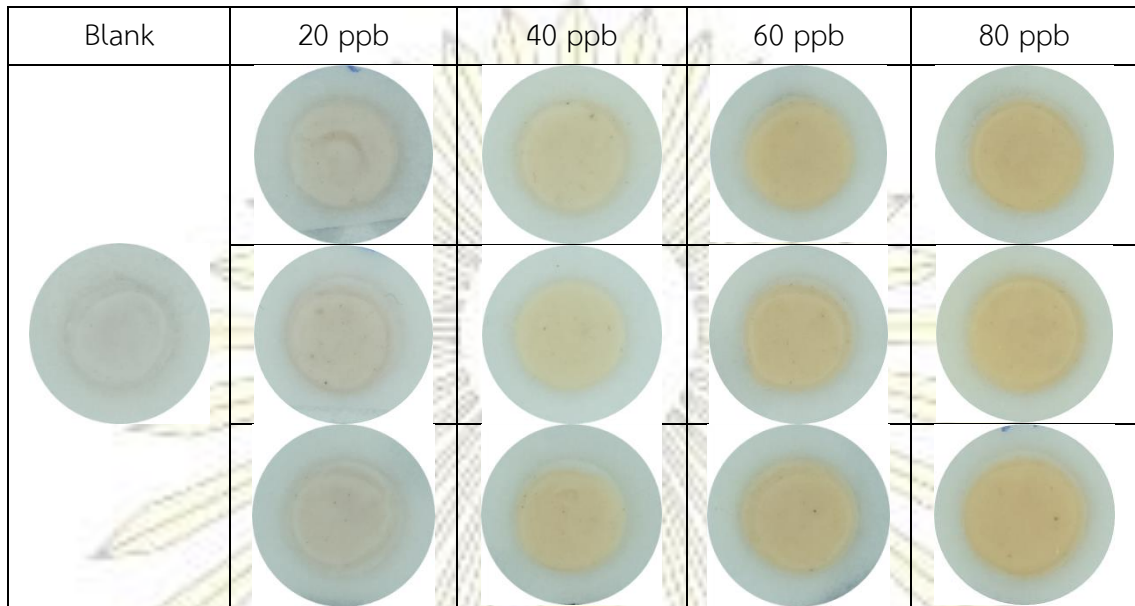
3.4.1 การศึกษาความเข้มข้นของไดโทโซนที่เหมาะสมในการตัดแปรไฮดรอกซีแอฟาไทด์

ในการทดลองนี้ได้ศึกษาความเข้มข้นของไดโทโซนที่เหมาะสมในการใช้ตัดแปรไฮดรอกซีแอฟาไทด์ โดยเตรียมไดโทโซนที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.06, 0.09 และ 0.18 mM ซึ่งเป็นความเข้มข้นของไดโทโซนที่จะทำปฏิกิริยาเพียงพอกับแคดเมียม(II) ไอออน ความเข้มข้น 0.17, 0.25 และ 0.5 ppm ตามลำดับ ภายใต้ภาวะที่ทดลอง (ของแข็งตัดแปรแล้ว 10 mg ในสารละลายแคดเมียม 10 mL) โดยพบว่าไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ถูกเคลือบด้วยไดโทโซนที่มีความเข้มข้นต่างกัน 3 ความเข้มข้นมีสีที่แตกต่างกัน ไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ตัดแปรด้วยสารละลายไดโทโซนที่มีความเข้มข้นสูงที่สุดจะมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองชัดเจนที่สุดและไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ถูกกวนกับสารละลายไดโทโซนที่มีความเข้มข้นลดลงมากก็จะมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองที่อ่อนลงมาตามลำดับ นำไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ตัดแปรด้วยไดโทโซนที่มีความเข้มข้นต่างๆไปทดสอบความสามารถในการตรวจวัดแคดเมียม (II) ไอออนที่ความเข้มข้น 20, 40, 60 และ 80 ppb ในการทดสอบได้ใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรปริมาณใกล้เคียง 10 mg ทดสอบกับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 10 mL ที่มี pH 7.0 ± 0.3 โดยให้ไฮดรอกซีแอฟาไทด์กับสารละลายสัมผัสกันเป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นแยกไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปร มาสังเกตสีและบันทึกภาพถ่ายดิจิทัล ได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

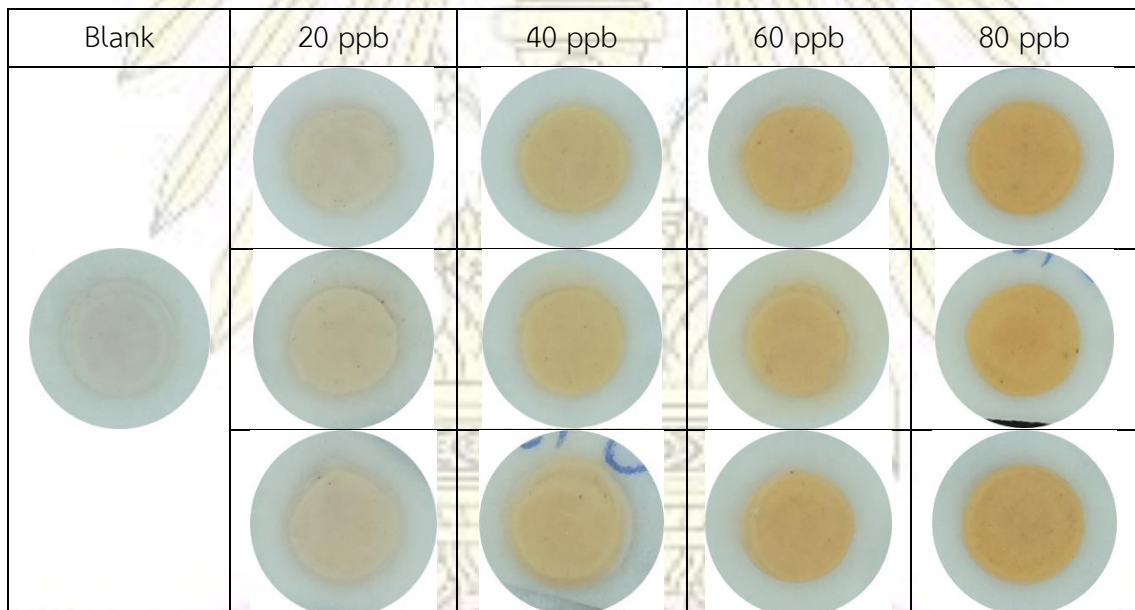
ตารางที่ 3. 1 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.06 mM เมื่อทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ

Blank	20 ppb	40 ppb	60 ppb	80 ppb
				
				
				

ตารางที่ 3. 2 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.09 mM เมื่อทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ

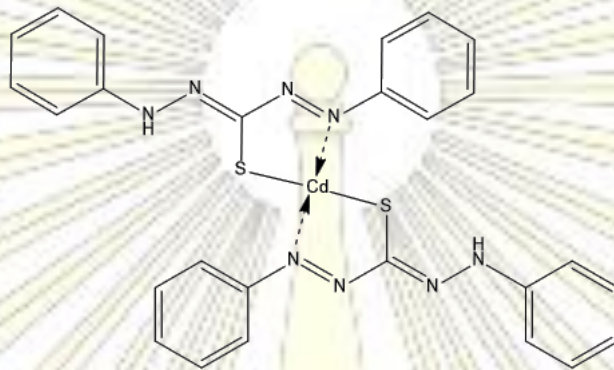


ตารางที่ 3. 3 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM เมื่อทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ



จากผลการทดสอบความสามารถในการตรวจวัดแคดเมียม (II) ไอออนที่ความเข้มข้นเท่ากับ 20, 40, 60 และ 80 ppb ของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.18, 0.09 และ 0.06 mM พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของสีบนพื้นผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ดัดแปรเกิดขึ้นสำหรับไฮดรอกซีแอฟาไทด์ที่ดัดแปรทั้ง 3 ชุด และมีแนวโน้มเปลี่ยนสีจากสีที่ค่อนข้างขาวของ blank ไปเป็นสีเหลืองส้มที่เข้มมากขึ้นตามความเข้มข้นของแคดเมียม (II) ไอออนที่เพิ่มขึ้น โดยสีเหลืองส้มที่เกิดขึ้นคือสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียม (II) ไอออนกับไดโทโซน [47] ที่จับกันด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างไดโทโซนต่อแคดเมียม (II) ไอออนเป็น 2:1 ผ่านกระบวนการถ่ายโอนประจุจากลิแกนด์ไปยังโลหะ (ligand to metal charge-transfer)

ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างเป็น square planar ดังรูปที่ 3.4 โดยสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียม(II) ไอออนและไดไทโชนจะสามารถเกิดได้ดีที่ pH ประมาณ 7.5 [48] ซึ่งสารละลายที่ใช้ในการทดสอบนั้นเตรียมได้ที่ pH ใกล้เคียง 7 และ pH หลังทำการทดสอบประมาณ 7.5 ± 0.1 ซึ่งอาจเกิดจาก NH_4OH ที่ยังหลงเหลืออยู่ในไฮดรอกซีแอพาไทต์นั้นละลายออกมาในสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนทำให้ค่า pH หลังทำการทดสอบนั้นสูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสภาวะการทดสอบนี้เหมาะสมกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียม(II) ไอออนและไดไทโชน



รูปที่ 3.4 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแคดเมียม (II) ไอออนกับไดไทโชน [49]

เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของไดไทโชน จากผลการทดลองพบว่าไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ถูกดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM นั้น ให้ผลการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนที่ชัดเจนที่สุด กล่าวคือสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของสีบนไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรได้ชัดเจนเมื่อมีการเปลี่ยนความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายในช่วง 20 - 80 ppb โดยมีการเปลี่ยนสีจากสีที่ค่อนข้างขาวของ blank ไปเป็นสีเหลืองส้มของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไดไทโชนกับแคดเมียม(II) ไอออนเมื่อความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนเพิ่มขึ้น และมีสีเหลืองอมส้มเข้มที่สุดที่ความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนเท่ากับ 80 ppb ในขณะที่ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ถูกดัดแปรด้วยไดไทโชนความเข้มข้น 0.09 mM และ 0.06 mM จะให้ผลเปลี่ยนแปลงของสีของแข็งที่ชัดเจนเมื่อมีแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 40 - 80 ppb แต่อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนสีของของแข็งยังไม่ชัดเจนเมื่อมีการเปลี่ยนความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายเป็นเพราะความเข้มข้นของไดไทโชนที่ใช้ในการดัดแปรผิวของไฮดรอกซีแอพาไทต์นั้นค่อนข้างน้อย ซึ่งไดไทโชนทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ในการจับกับแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายเพื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนบนของแข็งเมื่อมีปริมาณไดไทโชนบนของแข็งอยู่น้อย ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนบนของแข็งได้น้อย สีที่ปรากฏบนผิวของไฮดรอกซีแอพาไทต์จึงไม่ค่อยแตกต่างจาก blank หรือไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนในแต่ละความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนนั่นเอง ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายไดไทโชนที่มีความเข้มข้น 0.18 mM ในการเตรียมไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปร















นอกจากนี้ ในการทดลองนี้ได้ใช้ระยะเวลาในการสกัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายด้วยไฮดรอกซีแอพาไทต์เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นได้แยกสารละลายออกจากไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรแล้วทิ้งของแข็งไว้เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมงก่อนจะนำไปบันทึกภาพดิจิทัล ซึ่งอาจมีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไดไทโชนกับแคดเมียม(II) ไอออนไปเรื่อยๆและเกิดการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนบนผิวของไฮดรอกซีแอ

พาไทต์ในระหว่างช่วงที่รอได้ และส่งผลทำให้เกิดสีส้มที่เข้มมากกว่าสีของแข็งที่ทำการบันทึกภาพทันทีที่ทำการสกัดแคดเมียม(II) ไอออนเสร็จ ในการทดลองถัดไปจะศึกษาระยะเวลาการตรวจสอบแคดเมียม โดยหลังจากการสกัดแคดเมียม(II) ไอออนแล้วได้ทำการแยกของแข็งและถ่ายภาพทันที

3.4.2 การศึกษาระยะเวลาในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย

ในการศึกษาผลของระยะเวลาในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน ได้ใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ดัดแปรด้วยสารละลายไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM เป็นวัสดุตรวจวัด โดยผสมไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออน 2 ความเข้มข้น คือ 20 กับ 40 ppb เป็นเวลา 5 นาที และ 30 นาที จากนั้นแยกสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนออกจากไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรแล้วนำไปบันทึกภาพดิจิตอลทันทีเพื่อทำการเปรียบเทียบผลการทดลอง โดยค่า pH ของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนมีค่าใกล้เคียง 7

ตารางที่ 3. 4 ภาพถ่ายดิจิตอลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรหลังจากทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออน เป็นเวลา 5 และ 30 นาที

ความเข้มข้น	ระยะเวลาสัมผัส	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
Blank	5 min			
	30 min			
20 ppb	5 min			
	30 min			
40 ppb	5 min			
	30 min			









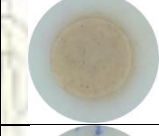




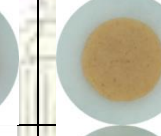







จากผลการทดลองการศึกษาผลของระยะเวลาในการตรวจวัดของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM กับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออน 2 ความเข้มข้น คือ 20 และ 40 ppb เนื่องจากในงานวิจัยนี้ ต้องการพัฒนาวิธีที่ใช้สังเกตการเปลี่ยนแปลงของสีบนผิวของวัสดุตรวจวัดได้ชัดเจนในช่วงความเข้มข้นต่ำ ซึ่งพบว่า เมื่อใช้เวลาในการกวนไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 20 ppb และ 40 ppb เป็นเวลา 5 นาที และ 30 นาที ให้ผลการทดลองที่สังเกตได้ด้วยตาเปล่าไม่แตกต่างกัน เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อเติมสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนลงไปผสมกับไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปร สังเกตเห็นว่าสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่เติมลงไปเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสารละลายสีส้มซึ่งเป็นสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไดโทโซนกับแคดเมียม(II) ไอออนอย่างรวดเร็ว จึงสันนิษฐานว่าไดโทโซนที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทด์นั้นหลุดออกมาในสารละลายแล้วเกิดการสารประกอบเชิงซ้อนกับแคดเมียม(II) ไอออนภายในสารละลาย และเมื่อกวนสารผสมในหลอดทดลองไปเรื่อย ๆ สารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายเกิดการดูดซับกลับมาที่ผิวของแข็งและสารละลายกลายเป็นไม่มีสี กระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและสังเกตผลได้ภายในระยะเวลา 5 นาที ดังนั้นการเพิ่มระยะเวลาในการตรวจวัด จึงเป็นการเพิ่มเวลาของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและเพิ่มระยะเวลาการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนด้วยไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปร จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาจาก 5 นาที เป็น 30 นาที ไม่ส่งผลต่อการตรวจวัดอย่างชัดเจน อาจเนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนและการดูดซับบนผิวไฮดรอกซีแอฟาไทด์เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นในการทดลองขั้นต่อไป ๆ ไปจึงได้เลือกใช้ระยะเวลาในการกวนไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนเพียง 5 นาทีเท่านั้น จากนั้นจึงแยกสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนออกจากไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรแล้วบันทึกภาพดิจิทัลทันที

3.4.3 การศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลายที่สามารถตรวจวัดได้

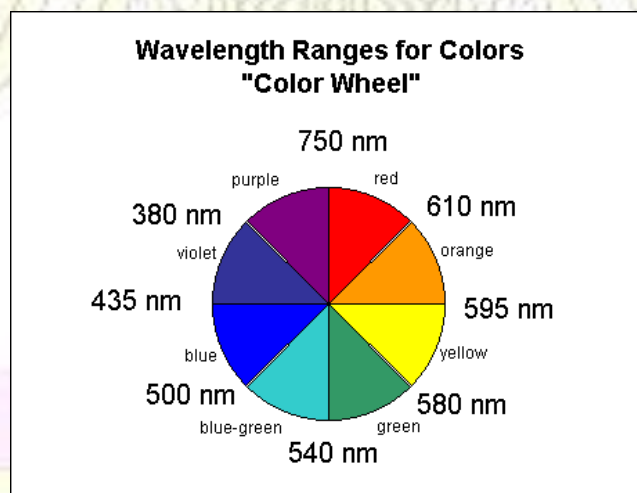
ศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนที่ไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรด้วยสารละลายไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM จะสามารถตรวจวัดได้ โดยใช้สารละลายแคดเมียม(II) ไอออน 6 ความเข้มข้น คือ 10, 20, 30, 40, 60 และ 80 ppb ปริมาตร 10 mL ทำการทดสอบกับไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรปริมาณใกล้เคียง 10 mg และใช้เวลาในการทดสอบเท่ากับ 5 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3. 5 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ตัดแปรหลังจากทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II)

ไอออนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

Blank	10 ppb	20 ppb	30 ppb	40 ppb	60 ppb	80 ppb
						
						
						

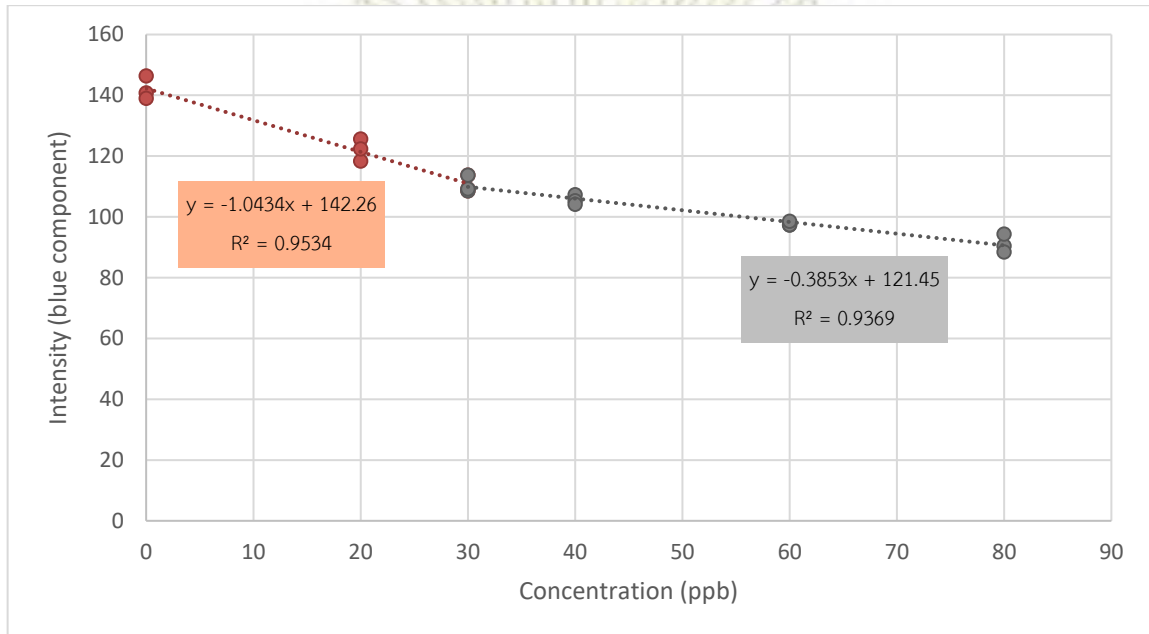
จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงของสปีนไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ด้วยตาเปล่าพบว่า สีของวัสดุที่ใช้ตรวจวัดความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนเท่ากับ 10 ppb นั้นมีสีที่ไม่แตกต่างจาก blank อย่างชัดเจน เนื่องจากเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไดโทโซนในปริมาณน้อยจนไม่สามารถสังเกตเห็นสีที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจนได้ โดยเริ่มสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีที่แตกต่างจาก blank อย่างชัดเจนที่ความเข้มข้นของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออน 20 ppb คือสีของไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ดัดแปรเปลี่ยนจากสีขาวอมเหลืองของ blank ไปเป็นสีเหลืองส้มที่เข้มข้นเมื่อทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจาก 20 ถึง 80 ppb ในขณะที่เมื่อทดสอบที่ความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนเท่ากับ 100 และ 500 ppb นั้น พบว่าสีของแข็งที่ได้ไม่แตกต่างจากสีของแข็งที่ใช้ทดสอบแคดเมียม(II) ไอออนเข้มข้น 80 ppb อาจเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจำนวนมากและเกิดการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนจนเต็มพื้นผิวของแข็งที่มีจำกัด ทำให้ไม่มีความแตกต่างของปริมาณสารประกอบเชิงซ้อนบนผิวของแข็ง และทำให้สังเกตเห็นสีส้มที่มีความเข้มสีใกล้เคียงกันจนไม่สามารถแยกความแตกต่างได้ด้วยตาเปล่า จึงสรุปว่าความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ดัดแปรนี้อยู่ในช่วง 20 - 80 ppb โดยการสังเกตผลการตรวจวัดด้วยตาเปล่า จากนั้นทำการบันทึกภาพดิจิทัลทันที แล้วนำภาพที่ได้มาวิเคราะห์เพื่อระบุความเข้มของสีผ่านโปรแกรม Image J โดยวิเคราะห์ความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินด้วยโหมด RGB เนื่องจากสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไดโทโซนและแคดเมียม(II) ไอออนที่เกิดขึ้นบนไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ดัดแปรเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีส้ม ซึ่งเป็นสีที่อยู่ตำแหน่งตรงข้ามกับสีน้ำเงินภายในวงล้อสี (รูปที่ 3.5) ซึ่งหมายถึงวัตถุนี้ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของสีน้ำเงิน จากการวัดค่าความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินบนวัตถุที่มีสีเหลืองหรือส้ม พบว่าหากไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ดัดแปรที่แยกออกมาจากสารละลายแล้วมีสีส้มมาก ค่าความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินบนพื้นผิวของวัสดุตรวจวัดจะมีค่าน้อย



รูปที่ 3. 5 วงล้อสีและความยาวคลื่นในการดูดกลืนพลังงานของแสง

เมื่อวัดค่าความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินสำหรับไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ดัดแปรหลังจากผ่านการทดสอบกับแคดเมียม(II) ไอออนในแต่ละความเข้มข้นออกมาแล้ว ได้นำค่าความเข้มสีเหล่านั้นมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนและความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงิน ซึ่งจะได้เป็นกราฟมาตรฐานสำหรับการตรวจวัดแคดเมียมโดยใช้ไฮดรอกซีแอฟพาไทต์ดัดแปรด้วยสารละลาย

ไดโตนโซนความเข้มข้น 0.18 mM (รูปที่ 3.6) โดยได้เส้นแนวโน้มที่เป็นเส้นตรงที่มี 2 ความชัน เส้นตรงแรก ในช่วงความเข้มข้น 0 - 30 ppb มีสมการเส้นตรงคือ $y = -1.0434x + 142.26$ และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9534 และเส้นแนวโน้มอีกเส้นในช่วงแคดเมียม(II) ไอออนความเข้มข้น 30 - 80 ppb มีสมการเส้นตรงคือ $y = -0.3853x + 121.45$ และมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9369







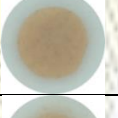
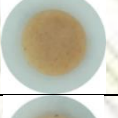
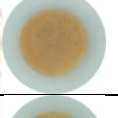
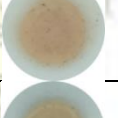







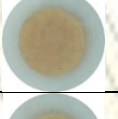


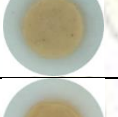
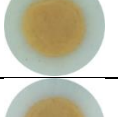




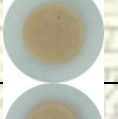




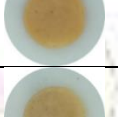

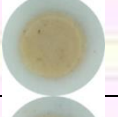


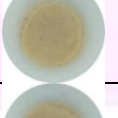

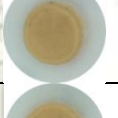



รูปที่ 3. 6 กราฟความเข้มข้นมาตรฐานของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่ได้จากการตรวจวัดโดยใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทด์ ดัดแปรด้วยสารละลายไดโตนโซนความเข้มข้น 0.18 mM

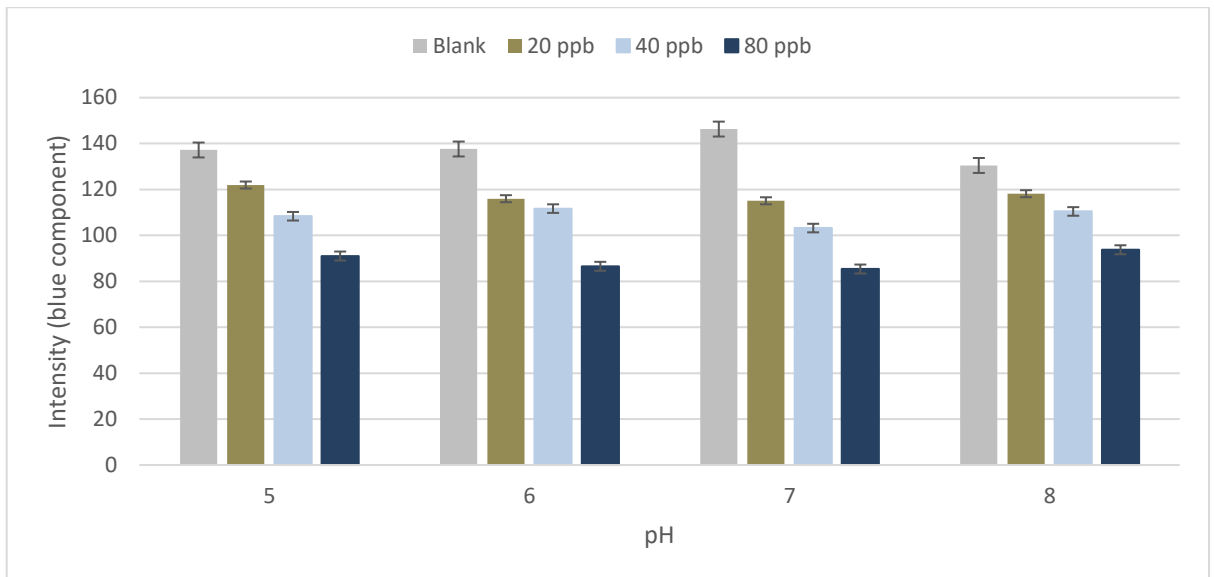
จากการพล็อตกราฟแสดงให้เห็นว่าเส้นแนวโน้มในช่วงแรก (0 - 30 ppb) มีความชันมากกว่าและมีความเป็นเส้นตรงมากกว่าเส้นแนวโน้มในช่วงหลัง (30 - 80 ppb) แสดงให้เห็นว่าการทดสอบการตรวจวัดของไฮดรอกซีแอฟาไทด์ดัดแปรกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่ความเข้มข้นต่ำให้ผลการทดลองที่ค่อนข้างชัดเจนหรือมีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) สูงกว่า กล่าวคือ สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของความเข้มของสีที่เกิดขึ้นบนไฮดรอกซีแอฟาไทด์ดัดแปรได้อย่างชัดเจนเมื่อทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่ความเข้มข้นต่างกัน สอดคล้องกับผลภาพถ่ายดิจิทัลในตารางที่ 3.5 ส่วนในช่วงความเข้มข้นสูง การเปลี่ยนสีของบนไฮดรอกซีแอฟาไทด์ดัดแปรไม่ชัดเจนนักเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออน เนื่องจากการมีแคดเมียม(II) ไอออนที่มากในสารละลาย และมีปริมาณสารประกอบเชิงซ้อนกับไดโตนโซนที่มีสีเข้มเกิดขึ้นมากจนไม่สามารถแยกความแตกต่างของความเข้มของสีที่เกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนเปลี่ยนไปได้ด้วยตาเปล่า ทำให้ที่ความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนสูงไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของความเข้มของสีที่เกิดขึ้นบนไฮดรอกซีแอฟาไทด์ดัดแปรได้อย่างชัดเจน ซึ่งความเป็นเส้นตรงของผลการทดลองยังไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานในเชิงวิเคราะห์ปริมาณได้อย่างถูกต้อง อาจต้องศึกษาอัตราส่วนของปริมาณวัสดุตรวจวัดและปริมาตรของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่ใช้ในการตรวจวัดเพิ่มเติมเพื่อหาอัตราส่วนที่ดีที่สุดสำหรับการใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทด์ดัดแปรนี้ในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน

3.4.4 การศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีต่อการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนในสารละลาย

ทำการศึกษาอิทธิพลของ pH เริ่มต้นของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่มีผลต่อการตรวจวัดเพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการใช้งานวัสดุเพื่อตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน โดยใช้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยสารละลายไตโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM เป็นวัสดุตรวจวัด ทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออน 3 ความเข้มข้น ได้แก่ 20, 40 และ 80 ppb ซึ่งเตรียมให้มี pH เริ่มต้นในแต่ละความเข้มข้นใกล้เคียง pH 5, 6, 7 และ 8 กวนให้สารสัมผัสกันเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นแยกสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนออกจากไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรแล้วนำไปบันทึกภาพดิจิทัลทันที ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3. 6 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรหลังจากทดสอบกับสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นต่างกัน

pH	Blank	ครั้งที่	20 ppb	40 ppb	80 ppb
5		1			
		2			
		3			
6		1			
		2			
		3			
7		1			
		2			
		3			
8		1			
		2			
		3			










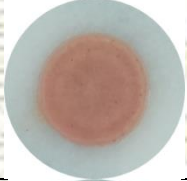
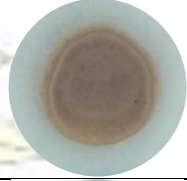




รูปที่ 3. 7 กราฟแสดงผลของ pH ต่อค่าความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปร

จากผลการทดลองการตรวจวัดแคดเมียม (II) ไอออนในสารละลายที่มี pH เริ่มต้นต่างกันโดยใช้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยสารละลายไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM เป็นวัสดุตรวจวัด หลังจากทำการบันทึกภาพดิจิทัลแล้วจึงได้นำภาพที่ได้มาวิเคราะห์เพื่อระบุความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินผ่านโปรแกรม Image J และได้นำค่าความเข้มเหล่านั้นมาพล็อตแผนภูมิแท่งระหว่างความเข้มข้นของสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนและความเข้มขององค์ประกอบสีน้ำเงินของไฮดรอกซีแอพาไทต์หลังการทดสอบกับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นต่างกัน (รูปที่ 3.7) พบว่าที่ pH ในช่วง 5-8 ให้ผลการเปลี่ยนแปลงของสีที่ไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน ดังนั้น การตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนด้วยวัสดุตรวจวัดนี้จึงสามารถใช้งานได้ในช่วง pH เริ่มต้นของสารละลายตัวอย่างตั้งแต่ 5-8

3.4.5 การศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะหนักอื่น

ศึกษาอิทธิพลของโลหะชนิดอื่นที่อาจรบกวนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแคดเมียม(II) ไอออนกับไดไทโชนได้หากมีอยู่ในสารละลาย โดยใช้ไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยสารละลายไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM เป็นวัสดุตรวจวัด ซึ่งไอออนโลหะที่เลือกมาศึกษาได้แก่ ตะกั่ว(II) ไอออน, สังกะสี(II) ไอออน และคอปเปอร์(II) ไอออน เนื่องจากเป็นไอออนของโลหะที่สามารถพบได้ทั่วไปในน้ำ มีประจุ 2+ คล้ายกับแคดเมียม (II) ไอออน และจากทฤษฎี hard-soft acid-base ไอออนโลหะเหล่านี้มีสมบัติเป็น borderline สามารถจับกับไดไทโชนที่มีซัลเฟอร์ซึ่งเป็น soft base เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ ศึกษาโดยทำการใช้วัสดุทดสอบกับสารละลายโลหะแต่ละชนิดที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.53 μ M ซึ่งเป็นความเข้มข้นเท่ากับแคดเมียม(II) ไอออน 60 ppb ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่วัสดุตรวจวัดสามารถแสดงสีที่เปลี่ยนแปลงไปได้อย่างชัดเจน และมีค่า pH เริ่มต้นใกล้เคียง 7 ใช้ระยะเวลาทดสอบ 5 นาที จากนั้นแยกสารละลายโลหะออกจากไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรแล้วนำไปบันทึกภาพดิจิทัลทันที ได้ผลการทดลองดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 3. 7 ภาพถ่ายดิจิทัลของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรหลังจากทำการทดสอบกับสารละลายโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น $0.53 \mu\text{M}$ และ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 7

Blank	ครั้งที่	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cu(II)
	1				
	2				
	3				

จากผลการทดลองพบว่าไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรมีการเปลี่ยนแปลงสีไปจาก blank สำหรับทุกสารละลายโลหะที่ความเข้มข้นและ pH เริ่มต้นใกล้เคียงกัน โดยไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สัมผัสกับ สังกะสี(II) ไอออน และ คอปเปอร์(II) ไอออน มีการเปลี่ยนแปลงสีไปเป็นสีชมพูและสีน้ำตาลเข้มอย่างชัดเจนตามลำดับ ส่วนไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สัมผัสกับ ตะกั่ว(II) ไอออน และ แคดเมียม(II) ไอออน นั้นมีสีที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงเป็นข้อเสียของงานวิจัยนี้ที่ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยไดโตะโซนยังมีความเลือกจำเพาะสำหรับการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนได้ไม่ดีนัก หากมีการนำไปใช้งานจริงอาจต้องใช้ masking agent เพื่อจับไอออนของโลหะชนิดอื่นออกจากสารละลายตัวอย่างก่อนจึงจะสามารถทำการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนด้วยไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรนี้ได้

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ขึ้นมาได้จากปฏิกิริยาการตกตะกอน จากนั้นได้นำไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่สังเคราะห์ได้นี้ไปดัดแปรด้วยไดโทโซนเพื่อเป็นวัสดุตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน โดยสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของแคดเมียม(II) ไอออนได้โดยอาศัยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเหลืองส้มจากการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของสารละลายไดโทโซนที่เหมาะสมสำหรับการดัดแปรพื้นผิวของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ในงานวิจัยนี้เท่ากับ 0.18 mM ระยะเวลาในการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนที่เหมาะสมเท่ากับ 5 นาที โดยไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรนี้สามารถตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนที่มีในสารละลายได้ที่มีความเข้มข้นต่ำอยู่ในช่วง 20 - 80 ppb โดยใช้เทคนิคการตรวจวัดเชิงสี (colorimetric method) ในการสังเกตผลการทดลอง จากการพล็อตกราฟความเข้มข้นมาตรฐานของแคดเมียม(II) ไอออนแสดงให้เห็นว่าเส้นแนวโน้มในช่วงแรก (0 - 30 ppb) มีความชันมากกว่าและมีความเป็นเส้นตรงมากกว่าเส้นแนวโน้มในช่วงหลัง (30 - 80 ppb) แสดงให้เห็นว่าการทดสอบการตรวจวัดของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรกับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ความเข้มข้นต่ำให้ผลการทดลองที่ค่อนข้างชัดเจนหรือมีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) สูงกว่า ส่วนค่า pH เริ่มต้นของสารละลายแคดเมียม(II) ไอออนก็มีความสำคัญต่อการตรวจวัดเช่นกัน โดยจากการทดลองพบว่าค่า pH เริ่มต้นของสารละลายที่ใกล้เคียง 7 นั้นจะให้ผลการทดลองที่ชัดเจนที่สุด สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของสีบนไฮดรอกซีแอฟาไทต์ได้ด้วยตาเปล่า แต่เนื่องจากไดโทโซนเป็นสารที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้หลากหลาย ดังนั้นเมื่อศึกษาผลการรบกวนจากไอออนของโลหะอื่น ๆ ได้แก่ ตะกั่ว(II) ไอออน, สังกะสี(II) ไอออน และ คอปเปอร์(II) ไอออน พบว่าสามารถถูกรบกวนได้จริง จึงอาจจะต้องมีการใช้ masking agent กับสารละลายตัวอย่างก่อนที่จะนำมาตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออนโดยใช้ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนจากงานวิจัยนี้

4.2 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นต่อไป

- ศึกษาวิธีการเตรียมไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรให้สามารถเก็บไว้ใช้งานได้ยาวนานยิ่งขึ้น
- ศึกษาอัตราส่วนของสารละลายตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัดกับปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้เป็นวัสดุตรวจวัดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัด
- ศึกษาชนิดของ masking agent ที่จะใช้ในการจับไอออนโลหะอื่น ๆ ที่อาจรบกวนการตรวจวัดแคดเมียม(II) ไอออน

เอกสารอ้างอิง

1. Riveros-Perez, E.; Riveros, R. Water in the human body: An anesthesiologist's perspective on the connection between physicochemical properties of water and physiologic relevance. *Annals of Medicine and Surgery* **2018**, *26*, 1-8.
2. Auesukaree, C.; Limcharoensuk, T.; Sooksawat, N.; Sumarnrote, A.; Awutpet, T.; Kruatrachue, M.; Pokethitiyook, P. Bioaccumulation and biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by bacteria isolated from zinc mine in Thailand. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, *122*, 322-330.
3. Sankararamakrishnan, N.; Chauhan, D.; Jaiswal, M. Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *88*, 670-675.
4. Anirudhan, T.; Ramachandran, M. Synthesis and characterization of amidoximated polyacrylonitrile /organobentonite composite for Cu(II), Zn(II) and Cd(II) adsorption from aqueous solutions and industry wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 6175-6184.
5. Hu, G.; Zhang, C.; Shi, L.; Cao, H.; Luo, J.; Liu, P.; Wang, T. Effect of molybdenum and cadmium on the oxidative damage and kidney apoptosis in Duck. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, *145*, 24-31.
6. Wongmekiat, O.; Peerapanyasut, W.; Kobroob, A. Catechin supplementation prevents kidney damage in rats repeatedly exposed to cadmium through mitochondrial protection. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology* **2018**, 1-10.
7. Park, J.; Eom, S.; Seo, M.; Lee, Y.; Park, K.; Hong, Y.; Sohn, S.; Kim, Y.; Choi, B.; Lim, J.; Kwon, H.; Kim, H. Low-level environmental cadmium exposure induces kidney tubule damage in the general population of korean adults. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2017**, *73*, 401-409.
8. KhajeBishak, Y.; Ostadrahimi, A.; Payahoo, L.; Somi, M.; Hashemzade, S.; Esfahani, A.; Asgharijafarabadi, M.; Mobasser, M.; Samadi, S.; Faraji, S. The association between blood cadmium levels and the risk of gastrointestinal cancer in Tabriz, northwest of Iran. *Polish Annals of Medicine* **2017**, *24*, 133-137.
9. Wen, X.; Chen, X.; Ren, S.; Zhu, G.; Wang, Z. Emodin suppresses cadmium-induced osteoporosis by inhibiting osteoclast formation. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2017**, *54*, 162-168.

10. Waalkes, M.; Person, S.; Tokar, E.; Xu, R.; Orihuela, R.; Ngalame, N. Chronic cadmium exposure in vitro induces cancer cell characteristics in human lung cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* **2013**, *273*, 281-288.
11. Weiss, T.; Bonberg, N.; Pesch, B.; Ulrich, N.; Moebus, S.; Eisele, L.; Marr, A.; Arendt, M.; Jockel, K.; Bruning, T. The distribution of blood concentrations of lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr) and manganese (Mn) in residents of the German Ruhr area and its potential association with occupational exposure in metal industry and/or other risk factors. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2017**, *220*, 998-1005.
12. Zhao, S.; Chen, F.; Zhang, J.; Ren, S.; Liang, H.; Li, S. On-line flame AAS determination of traces Cd(II) and Pb(II) in water samples using thiol-functionalized SBA-15 as solid phase extractant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *27*, 362-367.
13. Adeloju, S.; Zhang, Y. Vapor generation atomic absorption spectrometric determination of cadmium in environmental samples with in-line anion exchange separation. *Analytical Chemistry* **2009**, *81*, 4249-4255.
14. Biller, D.; Bruland, K. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Marine Chemistry* **2012**, *130-131*, 12-20.
15. Mrmosanin, J.; Pavlovic, A.; Krstic, J.; Mitic, S.; Tomic, S.; Stojkovic, M.; Micic, R.; Dordevic, M. Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES. *Journal of Food Composition and Analysis* **2018**, *67*, 163-171.
16. Behera, N.; Manivannan, V. A probe for multi detection of Al³⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ ions via turn-on fluorescence responses. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *353*, 77-85.
17. Heibati, M.; Stedmon, C.; Stenroth, K.; Rauch, S.; Toljander, J.; Söderbergh, M.; Murphy, K. Assessment of drinking water quality at the tap using fluorescence spectroscopy. *Water Research* **2017**, *125*, 1-10.
18. Tao, G.; Zhaom Qin.; Rong, X.; Ma, H. Dithizone functionalized CdSe/CdS quantum dots as turn-on fluorescent probe for ultrasensitive detection of lead ion. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *205-151*, 45-52.
19. Xie, R.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Yin, D.; Li, J.; Yang, W. Turn-on fluorescent InP nanoprobe for detection of cadmium ions with high selectivity and sensitivity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5(19)*, 9709-9713.

20. Tekuri, V.; Trivedi, D. A new colorimetric chemosensors for Cu²⁺ and Cd²⁺ ions detection: Application in environmental water samples and analytical method validation. *Analytica Chimica Acta* **2017**, 972, 81-93.
21. Ding, X.; Zhang, F.; Bai, Y.; Zhao, J.; Chen, X.; Ge, M.; Sun, W. Quinoline-based highly selective and sensitive fluorescent probe specific for Cd²⁺ detection in mixed aqueous media. *Tetrahedron Letters* **2017**, 58(40), 3868-3874.
22. Zhao, Y.; Wang, C.; Fang, B.; Yao, M. Visualization detection of ultratrace lead and cadmium ions using cellulose acetate membrane based on silver stain. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 228, 643-648.
23. Liu, C.; Liang, X.; Liu, J.; Lei, X.; Zhao, X. Preparation of the porphyrin-functionalized cotton fiber for the chromogenic detection and efficient adsorption of Cd²⁺ ions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 488, 294-302.
24. Joshi, P.; Manocha, S. Sorption of cadmium ions onto synthetic hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Today: Proceedings* **2017**, 4(9), 10460-10464.
25. Piccirillo, C.; Pereira, S.; Marques, A.; Pullar, R.; Tobaldi, D.; Pintado, M.; Castro, P. Bacteria immobilisation on hydroxyapatite surface for heavy metals removal. *Journal of Environmental Management* **2013**, 121, 87-95.
26. Leng, Y.; Qian, S.; Wang, Y.; Lu, C.; Ji, X.; Lu, Z.; Lin, H. Single-indicator-based multidimensional sensing: detection and identification of heavy metal ions and understanding the Foundations from experiment to simulation. *Scientific Reports* **2016**, 1-8.
27. Leng, Y.; Li, Y.; Gong, A.; Shen, Z.; Chen, L.; Wu, A. Colorimetric response of dithizone product and hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified gold nanoparticle dispersion to 10 types of heavy metal ions: understanding the involved molecules from experiment to simulation. *Langmuir* **2013**, 29 (25), 7591-7599.
28. Liu, W.; Qian, G.; Liu, L.; Zhang, B.; Fan, X. A simple method to controlled synthesis of nano hydroxyapatite in different particle size. *Materials Letters* **2018**, 217, 177-180.
29. Loca, D.; Locs, J.; Dubnika, A.; Zalite, V.; Cimdina, L. Porous hydroxyapatite for drug delivery. *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications* **2015**, 189-209.
30. Weiner, S.; Wagner, H. The material bone: structure-mechanical function relations. *Annual Review of Materials Science* **1998**, 28, 271-298.
31. Kalita, S.; Bhardwaj, A.; Bhatt, H. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, 27(3), 441-449.

32. Liu, W.; Qian, G.; Liu, L.; Zhang, B.; Fan, X. A simple method to controlled synthesis of nano hydroxyapatite in different particle size. *Materials Letters* **2018**, 217, 177-180.
33. Kalita, S.; Bhardwaj, A.; Bhatt, H. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, 27(3), 441-449.
34. Ma, G.; Liu, X. Hydroxyapatite: hexagonal or monoclinic?. *Crystal Growth & Design* **2009**, 9(7), 2991-2994.
35. Okada, M.; Matsumoto, T. Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications. *Japanese Dental Science Review* **2015**, 51(4), 85-95.
36. Rodenas, L.; Palacios, J.; Apella, M.; Morando, P.; Blesa, M. Surface properties of various powdered hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 290(1), 145-154.
37. Okada, M.; Matsumoto, T. Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications. *Japanese Dental Science Review* **2015**, 51(4), 85-95.
38. Dorozhkin, S. Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates. *Acta Biomaterialia* **2010**, 6(3), 715-734.
39. Regí, M.; Calbet, J. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32(1-2), 1-31.
40. Li, J.; Chen, Y.; Tseng, Y.; Mozumdar, S.; Huang, L. Biodegradable calcium phosphate nanoparticle with lipid coating for systemic siRNA delivery. *Journal of Controlled Release* **2010**, 142(3), 416-421.
41. White, W. Dithizone as an analytical reagent. *Journal of chemical education* **1936**, 13(8), 369.
42. Zargoosh, K.; Babadi, F. Highly selective and sensitive optical sensor for determination of Pb^{2+} and Hg^{2+} ions based on the covalent immobilization of dithizone on agarose membrane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, 137, 105-110.
43. Kaur, B.; Kaur, N.; Kumar, S. Colorimetric metal ion sensors – a comprehensive review of the years 2011–2016. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 358, 13-69.
44. Unob, F. Materials and adsorption process for water treatment **2016**, 1-4.
45. Liu, W.; Qian, G.; Liu, L.; Zhang, B.; Fan, X. A simple method to controlled synthesis of nano hydroxyapatite in different particle size. *Materials Letters* **2018**, 217, 177-180.

46. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Materials Research* **2002**, 62(4), 600-612.
47. Leng, Y.; Qian, S.; Wang, Y.; Lu, C.; Ji, X.; Lu, Z.; Lin, H. Single-indicator-based multidimensional sensing: detection and identification of heavy metal ions and understanding the foundations from experiment to simulation. *Scientific Reports* **2016**, 1-8.
48. Bamdad, F.; Ardalani, M.; Sangi, M. Trace determination of cadmium ions by flame atomic absorption spectrometry after pre-concentration using temperature-controlled ionic liquid dispersive-liquid phase microextraction. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, 25, 246-252.
49. Khan, S.; Kazi, T.; Soylak, M. A green and efficient in-syringe ionic liquid-based single step microextraction procedure for preconcentration and determination of cadmium in water samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 27, 149-152.



ภาคผนวก

ข้อมูลปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนที่ใช้และค่า pH ก่อนและหลังทำการตรวจวัดของสารละลายแคดเมียม (II) ไอออน

ตารางที่ 5. 3 วัสดุตรวจวัดคือไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.06 mM

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.90	10.32	7.67				
20 ppb	7.02	10.34	7.57	10.29	7.58	10.33	7.59
40 ppb	6.93	10.34	7.55	10.33	7.47	10.44	7.56
60 ppb	6.92	10.36	7.44	10.32	7.56	10.31	7.59
80 ppb	6.82	10.39	7.57	10.49	7.58	10.45	7.58

ตารางที่ 5. 1 วัสดุตรวจวัดคือไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.09 mM

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.67	10.85	7.66				
20 ppb	6.78	10.62	7.59	10.62	7.58	10.68	7.59
40 ppb	6.78	10.52	7.60	10.59	7.61	10.51	7.62
60 ppb	6.84	10.65	7.60	10.60	7.60	10.57	7.61
80 ppb	6.82	10.60	7.60	10.61	7.60	10.63	7.60

ตารางที่ 5. 2 วัสดุตรวจวัดคือไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่ดัดแปรด้วยไดโทโซนความเข้มข้น 0.18 mM

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.67	10.43	7.61				
20 ppb	6.78	10.52	7.60	10.61	7.59	10.51	7.61
40 ppb	6.78	10.51	7.60	10.52	7.62	10.41	7.60
60 ppb	6.84	10.63	7.58	10.60	7.62	10.65	7.63
80 ppb	6.82	10.41	7.61	10.31	7.61	10.28	7.61

ตารางที่ 5. 4 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้และค่า pH ก่อนและหลังการตรวจวัดของ สารละลายแคดเมียม(II) ไอออน ระยะเวลา 5 นาที

	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3	
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.99	10.39	7.47				
20 ppb	7.02	10.42	7.36	10.44	7.37	10.52	7.36
40 ppb	7.02	10.33	7.39	10.41	7.39	10.30	7.38

ตารางที่ 5. 5 ปริมาณของไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรที่ใช้และค่า pH ก่อนและหลังการตรวจวัดของ สารละลายแคดเมียม(II) ไอออน ระยะเวลา 30 นาที

	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3	
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.75	10.29	7.49				
20 ppb	6.96	10.23	7.51	10.31	7.50	10.33	7.50
40 ppb	6.98	10.23	7.51	10.55	7.54	10.29	7.53

ตารางที่ 5. 6 ศึกษาช่วงความเข้มข้นของแคดเมียม (II) ไอออนที่ไฮดรอกซีแอฟาไทต์ดัดแปรด้วยสารละลาย ไดไทโชนความเข้มข้น 0.18 mM จะสามารถตรวจวัดได้

	ครั้งที่ 1			ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3	
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.99	10.39	7.47	10.24	7.46	10.21	7.44
20 ppb	7.02	10.42	7.36	10.44	7.37	10.52	7.36
30 ppb	7.04	10.34	7.36	10.31	7.35	10.40	7.34
40 ppb	7.02	10.33	7.39	10.41	7.39	10.30	7.38
60 ppb	6.94	10.43	7.44	10.40	7.45	10.43	7.45
80 ppb	7.02	10.33	7.39	10.22	7.41	10.29	7.42

ตารางที่ 5. 7 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 5 และ pH หลังการทดสอบ

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	5.01	10.12	6.92	-	-	-	-
20 ppb	5.22	10.10	7.06	10.10	7.14	10.14	7.12
40 ppb	5.22	10.19	7.11	10.16	6.93	10.14	7.07
80 ppb	5.34	10.09	7.16	10.09	6.96	10.15	7.02

ตารางที่ 5. 8 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 6 และ pH หลังการทดสอบ

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	6.05	10.18	7.18	-	-	-	-
20 ppb	6.06	10.13	7.20	10.14	7.21	10.14	7.16
40 ppb	6.06	10.15	7.21	10.08	7.14	10.08	7.03
80 ppb	6.13	10.21	7.05	10.15	6.90	10.23	6.92

ตารางที่ 5. 9 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 7 และ pH หลังการทดสอบ

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	7.00	10.21	7.44	-	-	-	-
20 ppb	7.08	10.28	7.44	10.20	7.48	10.25	7.48
40 ppb	7.09	10.15	7.49	10.25	7.48	10.15	7.48
80 ppb	7.09	10.21	7.49	10.17	7.48	10.25	7.49

ตารางที่ 5. 10 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับสารละลายแคดเมียม (II) ไอออนที่ pH เริ่มต้นใกล้เคียง 8 และ pH หลังการทดสอบ

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	8.00	10.11	7.61	-	-	-	-
20 ppb	8.30	10.25	7.60	10.11	7.62	10.25	7.60
40 ppb	8.31	10.22	7.58	10.25	7.59	10.09	7.61
80 ppb	8.30	10.01	7.60	10.01	7.62	10.17	7.61

ตารางที่ 5. 11 ปริมาณของไฮดรอกซีแอพาไทต์ดัดแปรที่ใช้สำหรับทดสอบไอออนที่อาจรบกวนการตรวจวัด และ pH หลังการทดสอบ

	ครั้งที่ 1		ครั้งที่ 2		ครั้งที่ 3		
	pH _i (ก่อน)	W1 (mg)	pH _{f1} (หลัง)	W2 (mg)	pH _{f2} (หลัง)	W3 (mg)	pH _{f3} (หลัง)
Blank	7.03	10.41	7.36	-	-	-	-
Cd(II)	6.93	10.02	7.30	10.18	7.34	10.01	7.36
Pb(II)	6.83	10.09	7.33	10.03	7.35	10.14	7.32
Zn(II)	6.93	10.06	7.32	10.01	7.32	10.10	7.30
Cu(II)	6.95	10.01	7.29	10.08	7.31	10.14	7.35

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวนัจฉรินทร์ จงสมชัย เกิดเมื่อวันที่ 5 เดือนธันวาคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัดร้อยเอ็ด สำเร็จการศึกษา
ชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนอนุกุลนารี จังหวัดกาฬสินธุ์ เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อใน
หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557
ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาระดับปริญญาตรี บ้านเลขที่ 47 ตำบลกมลาไสย
อำเภอกมลาไสย จังหวัดกาฬสินธุ์ รหัสไปรษณีย์ 46130 อีเมล iam_snw183@hotmail.com

