



บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

เครื่องมือวิเคราะห์และวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 รายการเครื่องมือวิเคราะห์และวัสดุอุปกรณ์

| เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ | ยี่ห้อ : รุ่น |
|--|---|
| เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิว BET | Micromeritic Model : ASAP 2020 version 1.04H |
| เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR) | Perkin Elmer : Spectrum One |
| เครื่อง Microwave digester | Milestone : ETHOS SEL (Microwave Solvent Extraction Labstation) |
| เครื่อง ICP-AES | Perkin Elmer : PLASMA-1000 |
| เครื่อง UV-VIS Spectrometer | Thermo Electric Corporation : Hexios α |
| เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) | JSM-6400 |
| เครื่อง Gas Chromatograph/Electron Capture Detector (GC/ECD) | Agilent Technologies : 6890N |
| เครื่องวัดปริมาณไอออน (Ion Chromatography) | Chromleon (c) Cionex 1996-2001 : Version 6.70 Build 1820 |
| เครื่องวัดพีเอช (pH meter) | Sartorius : PB-10 |
| หม้อนึ่งความดัน (autoclave) | Hirayama : Hiclave HVE-50 |
| เครื่องเขย่า | Labcon |
| เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง | Sartorius : Basic A2103 |
| ตู้อบ | U500 |

ตารางที่ 3.1 (ต่อ) รายการเครื่องมือวิเคราะห์และวัสดุอุปกรณ์

| เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ | ยี่ห้อ : รุ่น |
|--------------------------------------|---------------|
| เครื่องเขย่าคลื่นโซนิค | - |
| เครื่องกวนใบพัด (Mechanical stirrer) | - |
| แม่เหล็กถาวรชนิดนีโอไดเมียม | - |
| เครื่องแก้วที่จำเป็น | - |

3.1.2 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 รายการสารเคมี

| สารเคมี | บริษัท/เกรด |
|--|---------------------------------------|
| 3-Aminopropyltrimethoxysilane | Fluka / purum \geq 98% (GC) |
| Ammoniumhydroxide (NH ₄ OH) | BAKER ANALYZED/ For analysis |
| Copper(II)sulphatepentahydrate (CuSO ₄ .5H ₂ O) | CARLO ERBA Reagents / For analysis |
| 2,3-Dibromopropionic acid | Fluka / purum \geq 98% |
| Di-potassium hydrogen orthophosphate | UNIVAR /For analysis |
| เฟอร์ริกคลอไรด์ (FeCl ₃ .6H ₂ O) | Chameleon Reagent / 99% |
| เฟอร์รัสคลอไรด์ (FeCl ₂ .4H ₂ O) | SIGMA ALDRICH Chemistry / 99% |
| Glycerol | MERCK 85%/ For analysis |
| Hydrochloric acid (HCl) | CARLO ERBA Reagents 37% /For analysis |
| 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane | SIGMA ALDRICH Chemistry / 95% |
| Methanol (CH ₃ OH) | MERCK / For analysis |
| Methyl-tert-butyl-ether (MTBE) | LAB SCAN / HPLC Grade |
| Oleic acid | PANREAC / For analysis |
| 2-Propanal | QReC / AR Grade |
| Potassium dihydrogen phosphate (KH ₂ PO ₄) | Volchem / For analysis |

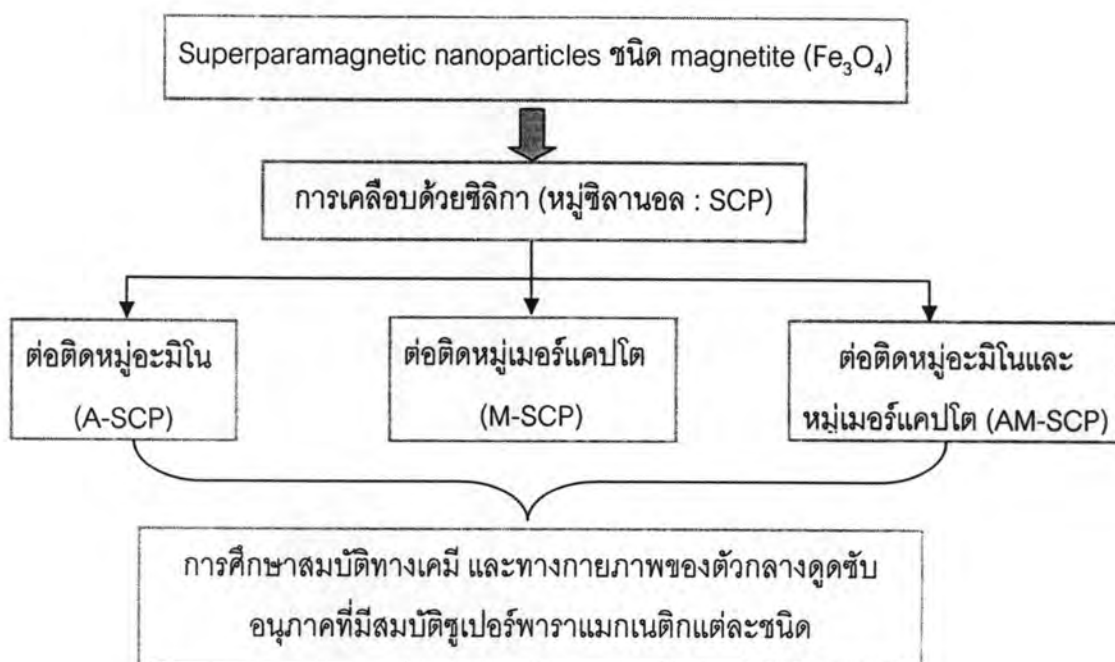
ตารางที่ 3.2 (ต่อ) รายการสารเคมี

| สารเคมี | บริษัท/เกรด |
|--|---|
| Sodium bicarbonate (NaHCO_3) | UNILAB / For analysis |
| Sodium chloride (NaCl) | LAB SCAN / For analysis |
| Sodium hydroxide (NaOH) | BAKER ANALYZED/ For analysis |
| Sodium sulphate anhydrous (Na_2SO_4) | CARLO ERBA Reagents/ For analysis |
| Sulphuric acid 98% (H_2SO_4) | BAKER ANALYZED/ For analysis |
| Tetraethyl orthosilicate (TEOS) | Fluka / purum > 98% (GC) |
| 1,2,3-Trichloropropane (internal standard) | ACRoS ORGANICS / 99% |
| สารมาตรฐานกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิด | Supelco |
| ถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) | Shirasagi S-10 Japan Envirochemicals Ltd. |

3.2 แผนการทดลอง

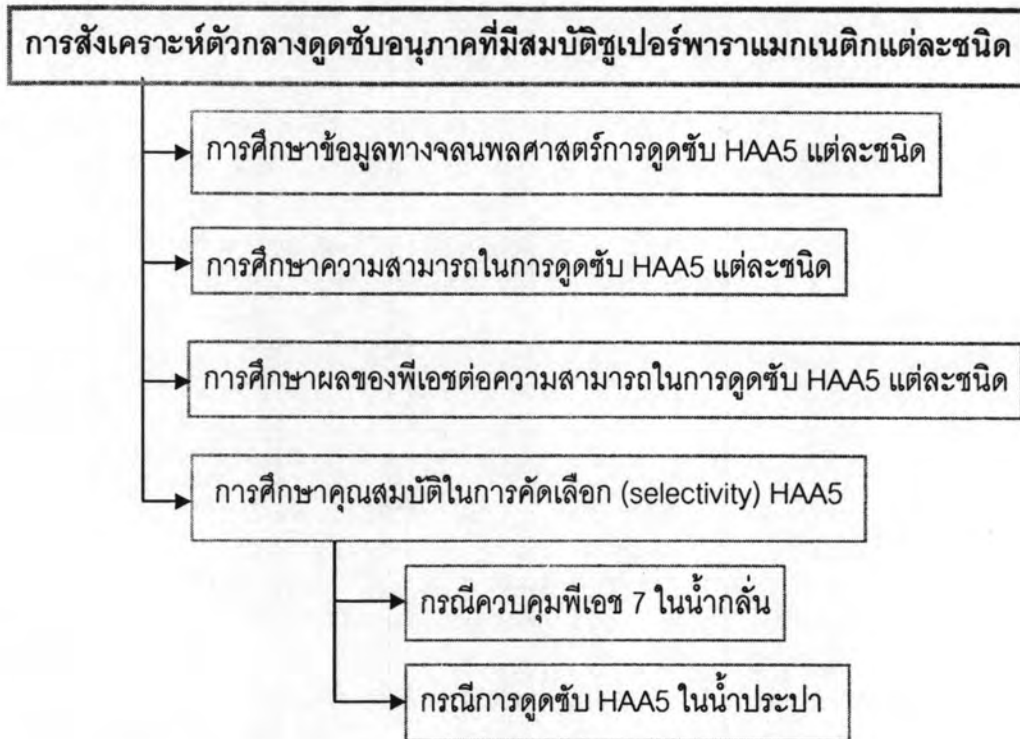
ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดและทำการศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นทดสอบการดูดซับกรดฮาลोजีนิก 5 ชนิด (HAA5) ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง และศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับกรดฮาลोजีนิก 5 ชนิด (HAA5) และศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง ซึ่งสามารถสรุปเป็นแผนภาพโดยสังเขปดังนี้

3.2.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

3.2.2 การทดลองการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก



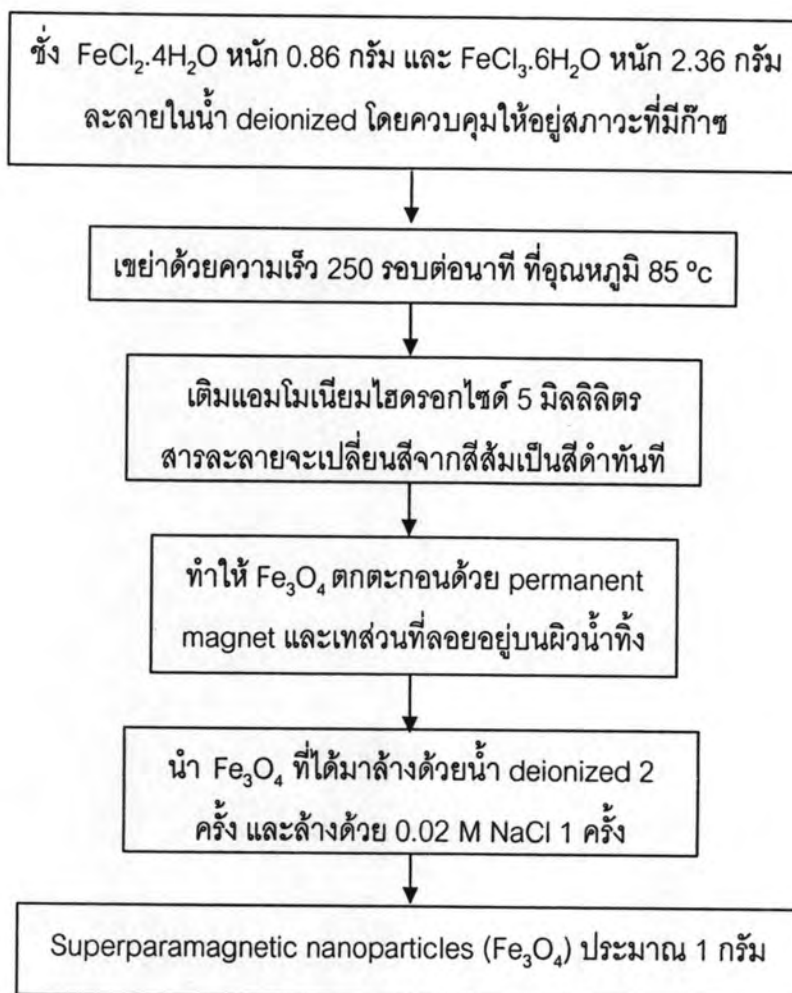
ภาพที่ 3.2 แผนการทดลองการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

3.3.1.1 การเตรียม Superparamagnetic nanoparticles

การเตรียมด้วยวิธี co-precipitation เป็นการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ร่วมกัน ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง จะทำให้เกิดเป็น Fe_3O_4 โดยที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญ ซึ่งใช้อัตราส่วนโมล $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 และต้องมีการควบคุมให้อยู่สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมอย่างละเอียด (Kim และคณะ, 2006; Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004; Ma, Guan และ Liu, 2006) ดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียม Superparamagnetic nanoparticles ชนิด magnetite (Fe_3O_4)

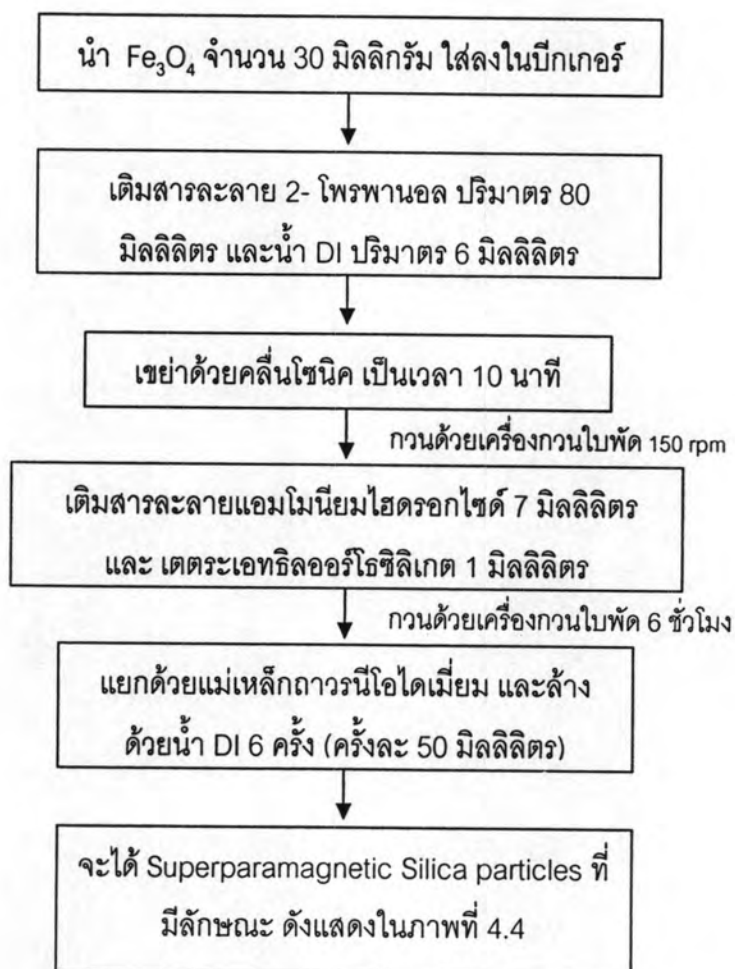
เนื่องจาก Fe_3O_4 ที่เตรียมได้จากวิธีการข้างต้นจะเกิดการรวมตัว (aggregation) กันจึงต้องมีการเติมกรดไขมัน (oleic acid) เพื่อให้ magnetite เกิดการกระจายตัวที่ดี ซึ่งมีขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 3.4



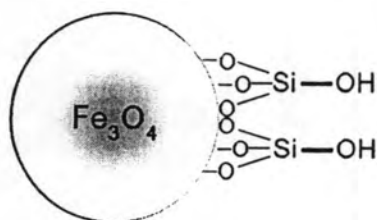
ภาพที่ 3.4 วิธีการป้องกันการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาค magnetite (Fe_3O_4)

3.3.1.2 การเตรียม Superparamagnetic silica-coated particles (SCP)

การเคลือบอนุภาค magnetite (Fe_3O_4) ด้วยซิลิกา (หมู่ซิลานอล) โดยมีขั้นตอน (Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004) ดังแสดงในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียม Superparamagnetic Silica particles (SCP)

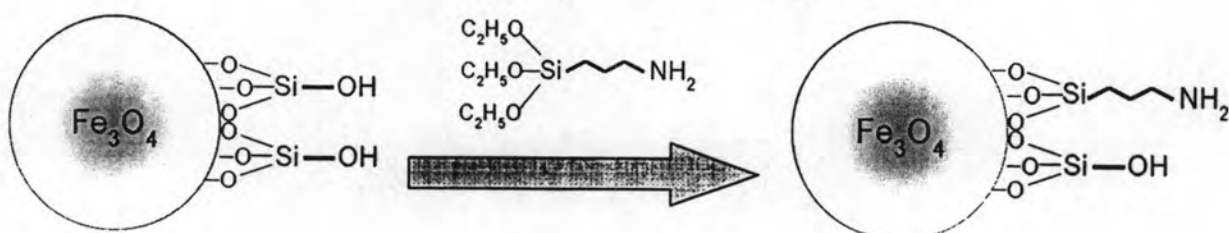


ภาพที่ 3.6 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic silica-coated particles (SCP) (หมู่ซิลานอล)

3.3.1.3 การต่อติดหมู่อะมิโนที่ผิวของ Superparamagnetic Silica-coated particles (A-SCP)

การเพิ่มความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ โดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ผิว ด้วยหมู่อะมิโน ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม (Liu, Ma และคณะ, 2004) ดังนี้

1. ชั่ง SCP ที่เตรียมได้ จำนวน 2 กรัม เติมน้ำ 25 มิลลิลิตร
2. เติม 10 มิลลิลิตรของ 3-Aminopropyltriethoxysilane ในเมทานอล 250 มิลลิลิตร
3. ผสมด้วยคลื่นโซนิก 30 นาที
4. เติม glycerol 150 มิลลิลิตร
5. นำสารผสมไปใส่ใน three-necked flask ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนใบพัด
6. ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 85-90 องศาเซลเซียส เวลาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
7. ล้างด้วยน้ำ DI 3 ครั้ง และสารละลายเมทานอล 2 ครั้ง
8. ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะสุญญากาศ



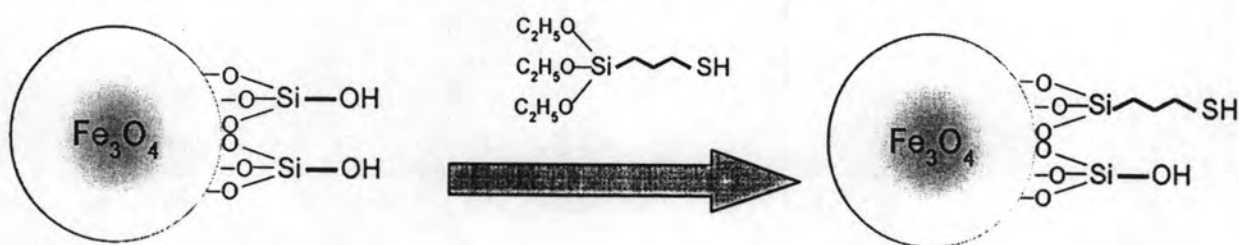
ภาพที่ 3.7 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic Silica-coated particles (หมู่อะมิโน) (A-SCP)

3.3.1.4 การต่อติดหมู่เมอร์แคปโตที่ผิวของ Superparamagnetic Silica-coated particles (M-SCP)

การเพิ่มความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ โดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ผิว ด้วยหมู่เมอร์แคปโต ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดัดแปลงมาจาก Liu, Ma และคณะ (2004) ดังนี้

1. ชั่ง SCP ที่เตรียมได้ จำนวน 2 กรัม เติมน้ำ 25 มิลลิลิตร

2. เติม 10 มิลลิลิตรของ 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane ในเมทานอล 250 มิลลิลิตร
3. ผสมด้วยคลื่นโซนิก 30 นาที
4. เติม Glycerol 150 มิลลิลิตร
5. นำสารผสมไปใส่ใน three-necked flask ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนใบพัด
6. ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 85-90 องศาเซลเซียส เวลาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
7. ล้างด้วยน้ำ DI 3 ครั้ง และสารละลายเมทานอล 2 ครั้ง
8. ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะสุญญากาศ



ภาพที่ 3.8 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic Silica particles (หมู่เมอร์แคปโต) (M-SCP)

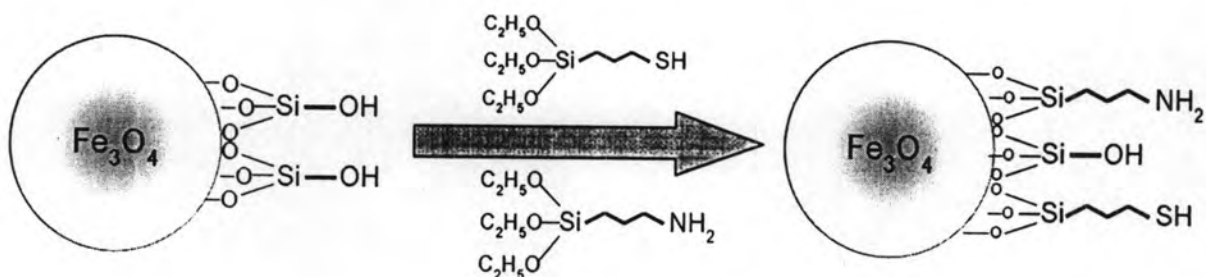
3.3.1.5 การต่อติด Bifunctional group Superparamagnetic Silica particles (AM-SCP)

การเตรียม SCP ที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ ได้แก่ หมู่อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต (AM-SCP) ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดัดแปลงมาจาก Liu, Ma และคณะ (2004) ดังนี้

1. ชั่ง SCP ที่เตรียมได้ จำนวน 2 กรัม เติมน้ำ 25 มิลลิลิตร
2. เติม 5 มิลลิลิตรของ 3 - Mercaptopropyltrimethoxysilane และ 5 มิลลิลิตรของ 3-Aminopropyltriethoxysilane ในเมทานอล 250 มิลลิลิตร
3. ผสมด้วยคลื่นโซนิก 30 นาที
4. เติม Glycerol 150 มิลลิลิตร
5. นำสารผสมไปใส่ใน three-necked flask ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนใบพัด

ชั่วโมง

6. ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 85-90 องศาเซลเซียส เวลาเป็น 3
7. ล้างด้วยน้ำ DI 3 ครั้ง และสารละลายเมทานอล 2 ครั้ง
8. ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะสุญญากาศ



ภาพที่ 3.9 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic Silica particles (หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต) (AM-SCP)

3.3.2 การศึกษาสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

ทำการศึกษาสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนข้างต้น ตามพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ

| พารามิเตอร์ | เครื่องมือ / วิธีการวิเคราะห์ |
|-------------------------------|------------------------------------|
| ขนาดของอนุภาคและลักษณะพื้นผิว | Scanning Electron Microscope (SEM) |
| พื้นที่ผิว | BET Isotherm |
| หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว | Fourier transform infrared (FT-IR) |
| ประจุบนพื้นผิว | Acid-base titration |

3.3.2.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิว (Punyapalukul, P. และ Takizawa, S., 2004)

ทำการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 และ 25,000 เท่า

3.3.2.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Punyapalukul, P. และ Takizawa, S., 2004)

ทำการหาพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ไอโซเทอมของการดูดซับไนโตรเจนโดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการของ BET โดยใช้หลักการของการดูดซับก๊าซบนผิวของแข็ง ซึ่งปกติจะใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับที่จุดสมดุล ณ สภาวะมาตรฐาน (จุดเดือด -195.8 องศาเซลเซียส) ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน ซึ่งสามารถวัดและคำนวณหาพื้นที่ผิวได้โดยใช้โมโนแกรม วิธีการคือ ใช้ Adsorption vessel 2 ใบ ที่มีปริมาตรเท่ากัน โดยใบหนึ่งบรรจุตัวอย่าง อีกใบหนึ่งเป็นภาชนะเปล่า แล้วผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในภาชนะทั้งสองภายใต้ความดันปกติ ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำให้ภาชนะทั้งสองเย็นจัดใน cold bath ที่บรรจุไนโตรเจนเหลวไว้ การดูดซับไนโตรเจนบนผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดความแตกต่างของความดันระหว่างภาชนะทั้งสองซึ่งสามารถวัดได้โดยมานอมิเตอร์ โดยมีวิธีการดังนี้

1. อบตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วชั่งมา $0.02-0.05$ กรัม ใส่ลงใน Adsorption Vessel
2. วางเซลล์ที่บรรจุตัวอย่างไว้ลงใน Heating Thermostat
3. อุ่นตัวอย่างที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ในขณะที่ผ่านก๊าซไนโตรเจนธรรมดาที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลาประมาณ 45 นาที เพื่อกำจัดโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวอย่างก่อนทำการวัด
4. ใช้เซลล์ 2 เซลล์ ที่มีปริมาตรเท่ากันโดยเซลล์หนึ่งบรรจุตัวอย่าง อีกเซลล์หนึ่งเป็นเซลล์เปล่า
5. ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในเซลล์ทั้งสอง ภายใต้ความดันปกติที่อุณหภูมิห้อง
6. ทำให้เซลล์ทั้งสองเย็นจัดใน Cold Bath ที่บรรจุไนโตรเจนเหลวไว้ การดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดความแตกต่างของความดันระหว่างเซลล์ทั้งสองซึ่งวัดได้โดยใช้ Differential Monometer

7. อ่านค่าที่ได้แล้วนำไปคำนวณค่าพื้นที่ผิวต่อไป

3.3.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว (Punyapalaku, P. และ Takizawa, S., 2004)

ทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

3.3.2.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (Elemental analysis) (Punyapalaku, P. และ Takizawa, S., 2004)

3.3.4.4.1 การหาปริมาณซัลเฟอร์

ปริมาณซัลเฟอร์บนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่ต่อติดด้วยหมู่เมอร์แคปโตโดยใช้ CHONS element analyzer โดยใช้ตัวอย่าง 3-5 มิลลิกรัม แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส โดยมีแพลตินัมเป็นคะตะลิสต์ ภายใต้สภาวะที่มีการพ่นออกซิเจน ปริมาณ SO_x จะถูกดูดซับโดยแท่งเงินที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ปริมาณซัลเฟอร์คำนวณจาก น้ำหนักของเงินที่สลายไปหารด้วยปริมาณของตัวกลางดูดซับ

3.3.4.4.2 การหาปริมาณไนโตรเจน

ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดในตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่ต่อติดด้วยหมู่อะมิโน วิเคราะห์โดยใช้การดูดซับอัลตราไวโอเล็ต (UV) โดยทำการย่อยตัวกลางดูดซับโดยโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (K₂S₂O₈) ในสภาวะที่เป็นด่างในหม้อนึ่งความดัน (Autoclave) ซึ่งมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ดังนี้

1. เตรียมตัวกลางดูดซับ 50 มิลลิกรัม ใส่ในขวดแก้วทนความร้อนสำหรับใส่หม้อนึ่งความดัน จากนั้นใส่น้ำ DI 50 มิลลิลิตร และสารละลายผสมโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 มิลลิลิตร นำไปเข้าหม้อนึ่งความดัน (autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วกรองแยกตัวกลางดูดซับออก

2. นำน้ำตัวอย่าง 25 มิลลิลิตร ผสมด้วยกรดไฮโดรคลอริก (1+16) 5 มิลลิลิตร เพื่อปรับค่าพีเอชให้อยู่ในช่วง 2-3 และทำการปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร

ด้วยน้ำ DI จากนั้นทำการวัดปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด (TN) ในน้ำด้วยเครื่อง UV spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 220 นาโนเมตร โดยใช้ Blank ที่เตรียมจากกรดไฮโดรคลอริก (1+500) 5 มิลลิลิตร ที่ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI ให้ได้ 50 มิลลิลิตร

3. กราฟมาตรฐานไนโตรเจนสามารถเตรียมได้จากการนำสารละลายโพแทสเซียมไนเตรทเข้มข้น 10 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำ DI ซึ่งจะได้สารละลายที่มีไนโตรเจนเข้มข้น 0.01 มิลลิกรัมไนโตรเจนต่อมิลลิลิตร โดยการเตรียมกราฟมาตรฐานจะใช้ 1-15 มิลลิลิตรของสารละลายไนโตรเจนที่เตรียมได้ ผสมกับกรดไฮโดรคลอริก (1+500) 5 มิลลิลิตร และทำการปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำ DI และวัดปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดด้วยเครื่อง UV spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 220 นาโนเมตร ซึ่งกราฟมาตรฐานไนโตรเจนได้จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด และการดูดกลืนแสง (UV-absorbance) โดยค่าไนโตรเจนทั้งหมด (มิลลิกรัมต่อกรัม) สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 3.1

$$TN \text{ (mg/g)} = [a \times (60/25)] / b \quad \dots(3.1)$$

โดยที่

| | |
|---|---|
| a | = ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดที่ได้จากกราฟมาตรฐาน (มิลลิกรัม) |
| b | = ปริมาณตัวกลางดูดซับ (กรัม) |

3.3.2.5 การวัดหาปริมาณประจุบนพื้นผิว

ทำการวัดปริมาณประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้วิธีการดังนี้ (Schulthess C. P. และ Sparkd D. L., 1986)

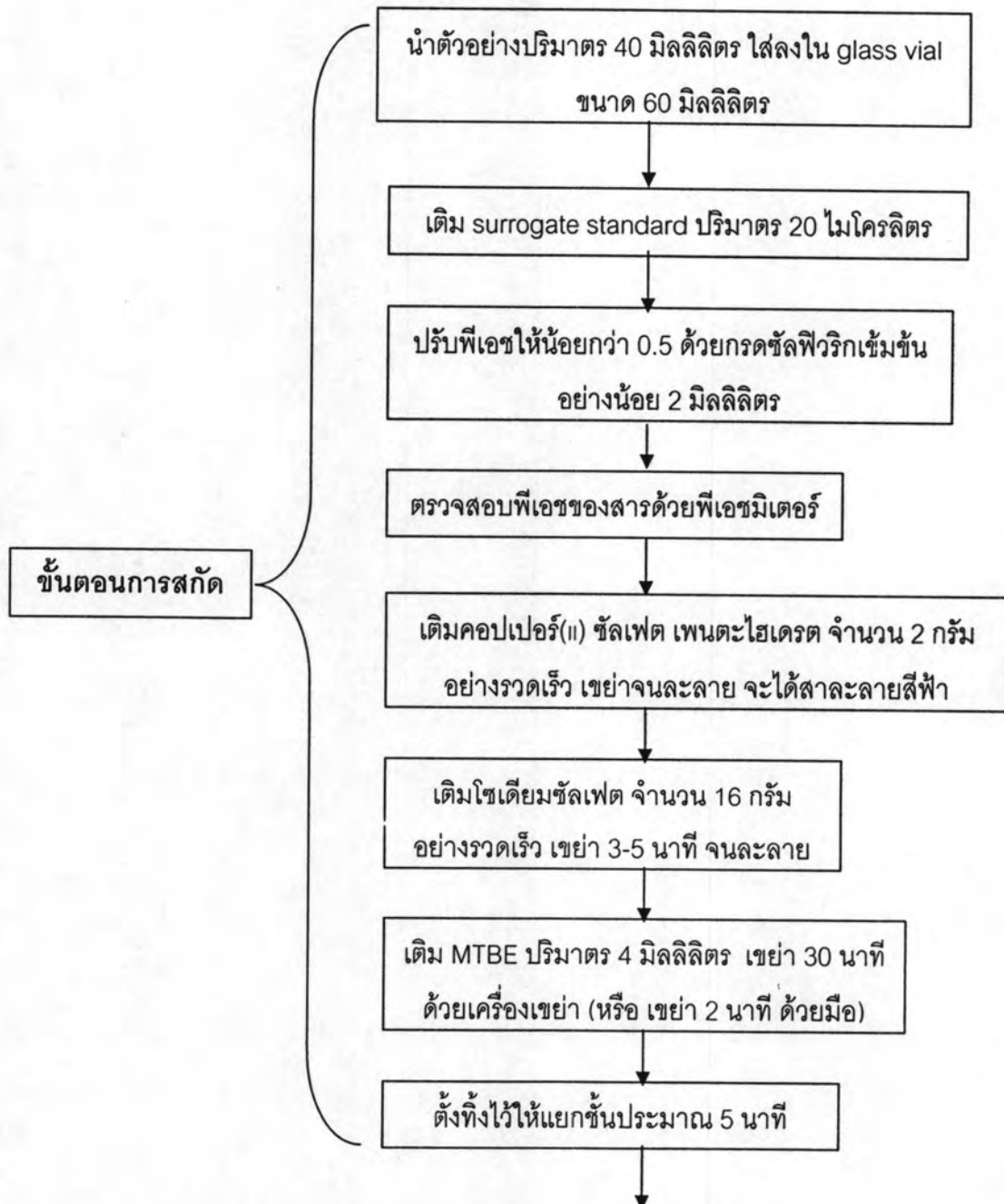
1. นำตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ชนิดละ 0.01 กรัม และเติมน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตรใส่ขวดรูปชมพู่
2. ปรับพีเอชของสารผสมให้ได้เท่ากับ 3, 5, 7, 9 และ 11 โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.025 โมลาร์ หรือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.025 โมลาร์
3. เจือจางสารผสมให้มีปริมาตร 25 มิลลิลิตร ด้วยน้ำ DI
4. ปรับค่า ionic strength ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร

5. นำสารผสมที่ได้ไปเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
6. นำส่วนใสไปวัดพีเอช
7. คำนวณหาปริมาณประจุบนพื้นผิวได้จากสมการ

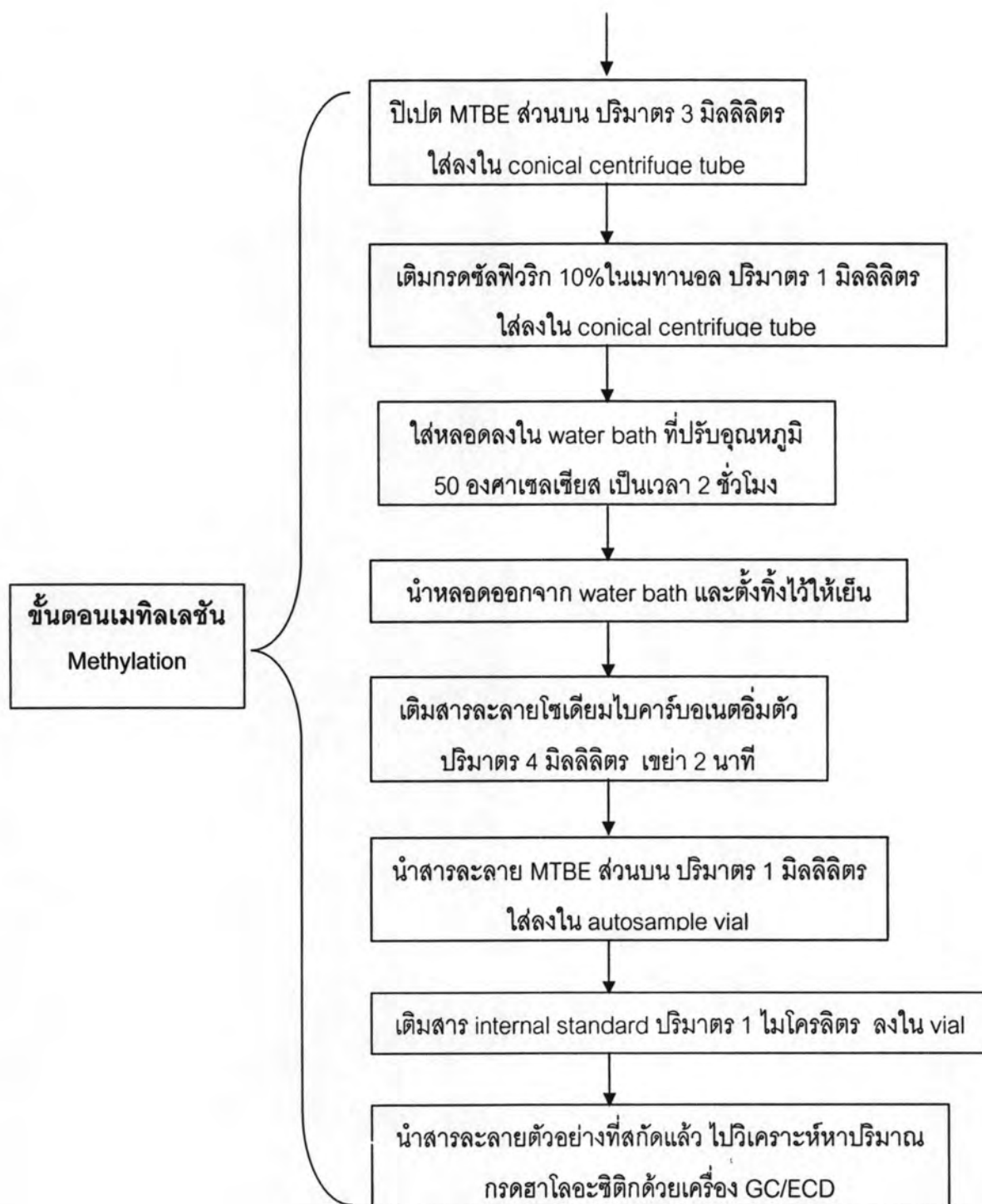
$$\text{ประจุบนพื้นผิว} = [(\text{HCl})_{\text{add}} - (\text{NaOH})_{\text{add}} - (\text{H}^+) + (\text{OH}^-)] \times 96500 / \text{weight} \quad \dots(3.2)$$

3.3.3 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดฮาโลอะซีติก (HAAs)

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณกรดฮาโลอะซีติกตามวิธีการของ USEPA Method 552.2 (US EPA, 1995) ซึ่งมีขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการสกัด และ ขั้นตอนเมทิลเลชัน (Methylation) ซึ่งขั้นตอนอย่างละเอียด ดังแสดงในภาพที่ 4.10



ภาพที่ 3.10 ขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณกรดฮาโลอะซีติกตามวิธีการของ USEPA Method 552.2



ภาพที่ 3.10 (ต่อ) ขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณกรดฮาโลอะซิติกตามวิธีการของ US EPA
Method 552 .2

สำหรับโปรแกรมเครื่อง GC/ECD ที่ใช้ คือ GC/ECD (Agilent GC6890)
คอลัมน์ VF-XMS (30 m x 0.32 mm i.d. x 0.05 µm film thickness) อุณหภูมิของอินเจคเตอร์
เท่ากับ 250 °c ระบบการฉีดสารตัวอย่างเป็นแบบ splitless mode เท่ากับ 30 วินาที ใช้ก๊าซ

ฮีเลียม และไนโตรเจนเป็นก๊าซพาด้วยอัตรา 45 cm/sec ตั้งโปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องเริ่มที่ 35 °C ให้อุณหภูมิคงที่ 1 นาที และเพิ่มขึ้นเป็น 80 °C ด้วยอัตรา 2 °C /min คงไว้ 10 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 15 °C /นาที จนอุณหภูมิเท่ากับ 200 °C และอุณหภูมิของดีเทคเตอร์เท่ากับ 290 °C

3.3.4 การศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ HAA5 ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

1. ชั่งตัวกลางดูดซับ SCP ที่เตรียมได้มา 2 กรัม เติมสารละลาย MCAA เข้มข้นเริ่มต้น 100 ppb ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่
2. ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. นำสารละลายไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าเชิงกลที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างที่เวลา 10, 20, 30, 60, 120 นาที, 4, 6, 10, 18, 24, 30 และ 36 ชั่วโมงตามลำดับ
4. แยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรองใยแก้ว GF/F แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสกัดและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ MCAA ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD)
5. ทำการทดลอง 2 ซ้ำ ตามวิธีข้างต้น
6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนชนิดของ HAA5 จาก MCAA เป็น DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA ตามลำดับ
7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวกลางดูดซับที่เตรียมได้จาก SCP เป็น A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC ตามลำดับ

ตารางที่ 3.4 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์การดูดซับ HAA5 ของ
ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

| ตัวแปรอิสระ | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
|---|---|
| - เวลา | - 10, 30, 60, 120 นาที, 4, 6, 10, 18, 24, 30 และ 36 ชั่วโมง |
| - ชนิดของกรดฮาลอะซีติก | - MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA |
| - ชนิดของตัวกลางดูดซับ | - SCP, A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC |
| ตัวแปรควบคุม | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
| - ปริมาณตัวกลางดูดซับ ต่อ น้ำ เสียสังเคราะห์ | - 2 กรัม ต่อ 500 มิลลิลิตร |
| - พีเอช | - พีเอช 7 (ควบคุมด้วยฟอสเฟต บัฟเฟอร์) |
| - Ionic strength | - 0.01 โมลต่อลิตร |
| - อุณหภูมิ | - 25 ± 2 องศาเซลเซียส |
| ตัวแปรตาม | การวิเคราะห์ |
| - ความเข้มข้นของ กรดฮาลอะซีติกที่เหลืออยู่ | - วิเคราะห์ตามของ USEPA Method 552.2 |

3.3.5 การศึกษาความสามารถในการดูดซับ HAA5 ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

1. ชั่งตัวกลางดูดซับ SCP ที่เตรียมได้มา 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลาย MCAA เข้มข้น 25 ppb ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่
3. นำสารละลายไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส และใช้เวลาที่ได้จากข้อที่ 3.3.4

4. แยกตัวกลางดูดซับออกด้วยแม่เหล็กนีโอไดเมียมความแรง 3,500 เกาส์ แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสกัดและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ MCAA ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD)

5. ทำการทดลอง 2 ซ้ำ ตามวิธีข้างต้น

6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของ MCAA จาก 25 ppb เป็น 50, 75, 100, 200 และ 300 ppb ตามลำดับ

7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 แต่เปลี่ยนชนิดของ HAA5 จาก MCAA เป็น DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA ตามลำดับ

8. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-7 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวกลางดูดซับที่เตรียมได้ จาก SCP เป็น A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC ตามลำดับ

ตารางที่ 3.5 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาความสามารถในการดูดซับ HAA5 ของ

ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดและถ่านกัมมันต์

| ตัวแปรอิสระ | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
|---|--|
| - ความเข้มข้นของ กรดฮาลอะซีติก | - 25, 50, 75, 100, 200, และ 300 ppb |
| - ชนิดของกรดฮาลอะซีติก | - MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA |
| - ชนิดของตัวกลางดูดซับ | - SCP, A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC |
| ตัวแปรควบคุม | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
| - ปริมาณตัวกลางดูดซับ ต่อ น้ำเสียสังเคราะห์ | - 0.05 กรัม ต่อ 25 มิลลิลิตร |
| - พีเอช | - พีเอช 7 (ควบคุมด้วยฟอสเฟต บัฟเฟอร์) |
| - Ionic strength | - 0.01 โมลต่อลิตร |
| - อุณหภูมิ | - 25 ± 2 องศาเซลเซียส |
| - เวลา | - เวลาที่สมดุลจากข้อ 3.3.4 |
| ตัวแปรตาม | การวิเคราะห์ |
| - ความเข้มข้นของ กรดฮาลอะซีติกที่เหลืออยู่ | - วิธีวิเคราะห์ตามของ USEPA Method 552.2 |

3.3.6 การศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของตัวกลางดูดซับ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

1. ชั่งตัวกลางดูดซับ SCP ที่เตรียมได้มา 0.05 กรัม เติมสารละลาย MCAA เข้มข้น 25 ppb ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่
2. ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 5, 7 และ 9 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
3. นำสารละลายไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส และใช้เวลาที่ได้จากข้อที่ 3.3.4
4. แยกตัวกลางดูดซับออกด้วยแม่เหล็กนีโอไดมีย่อมความแรง 3,500 เกาส์ แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสกัดและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ MCAA ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD)
5. ทำการทดลอง 2 ซ้ำ ตามวิธีข้างต้น
6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นของ MCAA จาก 25 ppb เป็น 50, 75, 100, 200 และ 300 ppb ตามลำดับ
7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 แต่เปลี่ยนชนิดของ HAA5 จาก MCAA เป็น DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA ตามลำดับ
8. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-7 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวกลางดูดซับที่เตรียมได้จาก SCP เป็น A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC ตามลำดับ

ตารางที่ 3.6 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ HAA5 ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

| ตัวแปรอิสระ | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
|--------------------------------|--|
| - ความเข้มข้นของกรดฮาโลอะซิติก | - 25, 50, 75, 100, 200, และ 300 ppb |
| - พีเอช | - 5, 7 และ 9 (ควบคุมพีเอชด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์) |
| - ชนิดของกรดฮาโลอะซิติก | - MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA |
| - ชนิดของตัวกลางดูดซับ | - SCP, A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC |

ตารางที่ 3.6 (ต่อ) ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ HAA5 ของ
ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

| ตัวแปรควบคุม | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
|---|--|
| - ปริมาณตัวกลางดูดซับ ต่อ น้ำ เสียดังเคราะห์ | - 0.05 กรัม ต่อ 25 มิลลิลิตร |
| - Ionic strength | - 0.01 โมลต่อลิตร |
| - อุณหภูมิ | - 25 ± 2 องศาเซลเซียส |
| - เวลา | - เวลาที่สมดุลจากข้อ 3.3.4 |
| ตัวแปรตาม | การวิเคราะห์ |
| - ความเข้มข้นของ กรดฮาลออะซิติกที่เหลืออยู่ | - วิธีวิเคราะห์ตามของ USEPA Method 552.2 |

3.3.7 การศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) HAA5 ของตัวกลางดูด
ซับ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

3.3.7.1 กรณีควบคุมพีเอช 7 ในน้ำกลั่น

1. ชั่งตัวกลางดูดซับ SCP ที่เตรียมได้มา 0.05 กรัม เติมสารละลายผสม HAA5 (กรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCAA), กรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA), กรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA), กรดโมโนโบรโมอะซิติก (MBAA) และ กรดไดโบรโมอะซิติก (DBAA)) เข้มข้น 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 ppb

2. ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร

3. นำสารละลายไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส และใช้เวลาที่ได้จากข้อที่ 3.3.4

4. แยกตัวกลางดูดซับออกด้วยแม่เหล็กนีโอโดเมียมความแรง 3,500 เกาส์ แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสกัดและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ HAA5 ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD)

5. ทำการทดลอง 2 ซ้ำ ตามวิธีข้างต้น

6. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวกลางดูดซับที่เตรียมได้จาก SCP เป็น A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC ตามลำดับ

ตารางที่ 3.7 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) HAA5 ของ
ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด โดยควบคุมพีเอช
7 ในน้ำกลั่น

| ตัวแปรอิสระ | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
|---|--|
| - ความเข้มข้นของ กรดฮาลอะซีติก | - 25, 50, 75, 100, 200, และ 300 ppb |
| - ชนิดของกรดฮาลอะซีติก | - สารละลายผสม MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA |
| - ชนิดของตัวกลางดูดซับ | - SCP, A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC |
| ตัวแปรควบคุม | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
| - ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อ น้ำประปา | - 0.05 กรัม ต่อ 25 มิลลิลิตร |
| - พีเอช | - พีเอช 7 (ควบคุมพีเอชด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์) |
| - Ionic strength | - 0.01 โมลต่อลิตร |
| - อุณหภูมิ | - 25 ± 2 องศาเซลเซียส |
| - เวลา | - เวลาที่สมดุลจากข้อ 3.3.4 |
| ตัวแปรตาม | การวิเคราะห์ |
| - ความเข้มข้นของ กรดฮาลอะซีติกที่เหลืออยู่ | - วิเคราะห์ตามของ USEPA Method 552.2 |

3.3.7.2 กรณีการดูดซับ HAA5 ในน้ำประปา

1. วิเคราะห์ปริมาณอิเล็คโตรไลต์ในน้ำประปา ซึ่งได้แก่ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} และ HCO_3^- ด้วยเครื่อง IC และวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดฮาลอะซีติก (HAA5) ด้วย Gas Chromatograph (GC/ECD)

2. เติมสารละลายผสมของกรดโมโนคลอโรอะซีติก (MCAA), กรดไดคลอโรอะซีติก (DCAA), กรดไตรคลอโรอะซีติก (TCAA), กรดโมโนโบรโมอะซีติก (MBAA) และ กรดไดโบรโมอะซีติก (DBAA) เข้มข้น 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 ppb

3. ชั่งตัวกลางดูดซับ SCP ที่เตรียมได้มา 0.05 กรัม เติมน้ำประปาที่เตรียมจากข้อ 1 ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่

4. นำสารละลายไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่อุณหภูมิ 25 ± 2 องศาเซลเซียส และใช้เวลาที่ได้จากข้อที่ 3.3.4
5. แยกตัวกลางดูดซับออกด้วยแม่เหล็กนีโอโดเนียมความแรง 3,500 เกาส์ แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสกัดและวิเคราะห์หาความเข้มข้นของ HAA5 ที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD)
6. ทำการทดลอง 2 ซ้ำ ตามวิธีข้างต้น
7. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 2-6 แต่เปลี่ยนชนิดของตัวกลางดูดซับที่เตรียมได้จาก SCP เป็น A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC ตามลำดับ

ตารางที่ 3.8 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) HAA5 ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดในน้ำประปา

| ตัวแปรอิสระ | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - ชนิดของกรดฮาลोजีนิก - ความเข้มข้นของกรดฮาลोजีนิก - ชนิดของตัวกลางดูดซับ | <ul style="list-style-type: none"> - สารละลายผสม MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA - 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 ppb - SCP, A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC |
| ตัวแปรควบคุม | ค่าที่ใช้ในการทดลอง |
| <ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ - ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อน้ำประปา - พีเอช - อุณหภูมิ - เวลา | <ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของอิเล็กโตรไลต์ ได้แก่ Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, Cl^-, SO_4^{2-} และ HCO_3^- - 0.05 กรัม ต่อ 25 มิลลิลิตร - พีเอชเท่ากับ 7 (ควบคุมด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์) - 25 ± 2 องศาเซลเซียส - เวลาที่สมดุลจากข้อ 3.3.4 |
| ตัวแปรตาม | การวิเคราะห์ |
| <ul style="list-style-type: none"> - ความเข้มข้นของกรดฮาลोजีนิกที่เหลืออยู่ | <ul style="list-style-type: none"> - วิธีวิเคราะห์ตามของ USEPA Method 552.2 |