บทที่ 2

การทดลอง

2.1. เครื่องมือและสารเคมี

2.1.1. เครื่องมือ

ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายวัดโดยใช้ pH meter (Denver Instrument 215) ค่าการดูดกลืนแสงของพอร์ไฟรินตรวจวัดโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Hewlett Packard 8453) การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกาโดยใช้วิธีการเผาที่อุณหภูมิสูง ทำโดยอาศัยเตาเผา (Carbolite RHF 1600) การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันสารอินทรีย์ในเมโซพอรัสซิลิกาทำโดยใช้เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Nicolet Impact 410) ความเป็นผลึกของเมโซพอรัสซิลิกาตรวจสอบโดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (Rigaku X-ray diffractometer) การหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอรัสซิลิกาตรวจวัดโดยใช้เครื่อง Autosorb-1 (Quantachrome) การศึกษาสัณฐานวิทยาของเมโซพอรัสซิลิกาทำโดยใช้เครื่อง SEM (JEOL JSM 5410LV) การสกัดโลหะใช้เครื่องเขย่าชนิดหมุนวน (Ratek OM11) ที่ความเร็วรอบ 200 rpm ปริมาณโลหะในสารละลายตรวจวัดโดยใช้เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Perkin AAnalyst 100) เครื่องทำน้ำขจัดไอออน (Millipore ZMQS5V00Y) ใช้ในการผลิตน้ำขจัดไอออน

2.1.2. สารเคมี

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกา ได้แก่ tetraethoxysilane (TEOS, 98%, Fluka), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, 96%, Fluka), เมทานอล (MeOH, 99.9%, Merck), dimethylformamide (DMF, 99.8%, Riedel-de Haën) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, 99%, Merck) ส่วนสารเคมีที่ใช้ในการศึกษาด้านการสกัด ได้แก่ คอปเปอร์(II)ไนเทรต [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99.0-104%, Fluka], แคดเมียม(II)ไนเทรต [$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 99.0%, Fluka], ซิงค์(II)ไนเทรต [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.0%, Fluka], นิกเกิล(II)ไนเทรต [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.0%, Fluka], เลดไนเทรต [$Pb(NO_3)_2$, 99.0%, Fluka], เฟอริกไนเทรต [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98-101%, Fluka] แอมโมเนียมเฟอรัสซัลเฟต [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, > 99%, Merck], โซเดียมไนเทรต ($NaNO_3$, 99.5%, Carlo Erba), โซเดียมคลอไรด์ (NaCl, 99.5%, Fluka) และกรดไนทริก (HNO_3, 65%, Merck) นอกจากนั้นได้ใช้น้ำขจัดไอออน (> 18 MΩ/cm^3 deionized water from Millipore system) ตลอดการทดลองในงานวิจัยนี้ สำหรับ *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) และ *meso*-tetrakis(*p*-

nitrophenyl)porphyrin (TNPP) ได้จากการสังเคราะห์โดยความเอื้อเฟื้อจาก ดร. รัชฎา บุญเต็ม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร จ.นครปฐม

2.2. วิธีการทดลอง

2.2.1. การสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกา

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วยพอร์ไฟรินจำนวนสองชนิด ได้แก่ *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) และ *meso*-tetrakis(*p*-nitrophenyl)porphyrin (TNPP) ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ TEOS : น้ำ : CTAB : MeOH : DMF : porphyrin เท่ากับ 1 : 140 : 0.18 : 13 : 10 : 2.85×10^{-4} โดยใช้ 0.1 M NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารในทำนองเดียวกัน ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์ตามรายละเอียดดังนี้

เติมสารละลาย 0.1 M NaOH ลงในขวดสังเคราะห์ที่บรรจุ CTAB อยู่ แล้วนำไปคนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชม. หลังจากนั้นเติมสารละลายพอร์ไฟรินใน DMF ลงในสารผสมข้างต้น คนต่อที่อุณหภูมิเดียวกันอีก 1 ชม. แล้วจึงเติม MeOH และ TEOS คนต่อที่อุณหภูมิเดียวกันอีก 1 ชม. และที่อุณหภูมิห้องอีก 23 ชม. กรองซิลิกาที่ได้ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 5 แล้วล้างซิลิกาด้วย 10^{-3} M HNO_3 และน้ำกลั่นจนกระทั่งของเหลวที่ได้จากการล้างมีสมบัติเป็นกลาง (วัดด้วย pH meter) นำซิลิกาที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 24 ชม. ส่วนของเหลวที่ได้จากการสังเคราะห์ (ซึ่งเรียกว่าสารละลาย supernatant) และของเหลวที่ได้จากการล้าง (ซึ่งเรียกว่าน้ำล้าง) ให้นำไปวิเคราะห์หาปริมาณของพอร์ไฟรินที่เหลืออยู่ในสารละลาย ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาว คลื่น 418 nm และ 424 nm สำหรับ TPP และ TNPP ตามลำดับ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วยพอร์ไฟรินนี้ สามารถสรุปเป็นแผนผังได้ดังแสดงในรูปที่ 2.1

รูปที่ 2.1 แผนผังการสังเคราะห์เมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วยพอร์ไฟริน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอรัสซิลิกา

2.2.2.1. <u>การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอรัสซิลิกา</u>

การหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในเมโซพอรัสซิลิกาสามารถทำได้โดยใช้วิธีการเผา (calcination) ที่อุณหภูมิสูงตามวิธีการดังนี้

ชั่งซิลิกาที่อบที่อุณหภูมิ 110°C จนน้ำหนักคงที่แล้ว 0.2000 g ใส่ลงในถ้วยครูซิเบิลสำหรับเผาสาร จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลา 10 ชม. โดยมีรูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิตามรูปที่ 2.2 หลังจากนั้นทำการชั่งน้ำหนักของสารที่เหลืออยู่หลังการเผาอีกครั้งหนึ่ง แล้วเปรียบเทียบค่าที่ได้กับน้ำหนักซิลิกาเริ่มต้น

<u>รูปที่ 2.2</u> รูปแบบการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการหาปริมาณสารอินทรีย์ทั้งหมดที่มีอยู่ในซิลิกา

2.2.2.2. <u>การหาปริมาณพอร์ไฟรินในเมโซพอรัสซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้พอร์ไฟรินหลุดออกมาได้ (accessible porphyrin)</u>

การหาปริมาณพอร์ไฟรินในเมโซพอรัสซิลิกาที่สารละลายสามารถเข้าถึงและทำให้พอร์ไฟรินหลุดออกมาได้ ทำได้โดยใช้วิธีการสกัดเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วยพอร์ไฟรินด้วยตัวทำละลายผสมระหว่าง DMF : H_2O อัตราส่วนต่างๆ กัน ซึ่งจะได้กล่าวไว้ในบทต่อไป และมีวิธีการทดลองดังนี้

ปิเปตตัวทำละลายผสม DMF : H_2O 10 mL ใส่ในขวดแก้วที่บรรจุเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วยพอร์ไฟริน 0.1 g คนเป็นเวลา 24 ชม. หลังจากนั้นเซ็นตริฟิวจ์เพื่อแยกสารละลายใสไปวิเคราะห์ปริมาณพอร์ไฟริน โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 418 และ 424 nm สำหรับ TPP และ TNPP ตามลำดับ ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

2.2.2.3. <u>การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอรัสซิลิกา</u>

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในเมโซพอรัสซิลิกา ทำได้โดยอาศัยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR Spectroscopy) โดยนำสารตัวอย่างมาบดรวมกับ KBr แล้ววัดค่าการส่องผ่านในช่วง 4000-400 cm^{-1} ด้วยเครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR Spectrometer) ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.2.4. การศึกษาความเป็นผลึกของเมโซพอรัสซิลิกา

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

2.2.2.5. การหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอรัสซิลิกา

การหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนและการกระจายขนาดรูพรุนของเมโซพอรัสซิลิกาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) ทำได้โดยใช้วิธี Nitrogen sorption analysis และใช้เครื่อง Autosorb-1 ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร ในการตรวจวัด

2.2.3. การศึกษาสมบัติด้านการสกัดโลหะของเมโซพอรัสซิลิกา

ชนิดของโลหะที่ใช้ในการศึกษาสมบัติด้านการสกัดของเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย TPP และเมโซพอรัสซิลิกาโดปด้วย TNPP ได้แก่ Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) และ Zn(II) โดยได้ทำการศึกษาสมบัติในการสกัดโลหะของเมโซพอรัสซิลิกาที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันเปรียบเทียบด้วยซึ่งมีวิธีการทดลองดังนี้

ปิเปตสารละลายโลหะ 100 ppm 25 mL ใส่ในขวดสกัดขนาด 50 mL ที่บรรจุเมโซพอรัสซิลิกาที่อบจนน้ำหนักคงที่แล้ว 0.0500 g เขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าชนิดหมุนวน ที่ความเร็วรอบ 200 rpm เป็นเวลา 24 ชม. ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารผสมที่ได้หลังการสกัดมาทำการเซ็นตริฟิวจ์เพื่อแยกสารละลายใสออกมาวัดค่า pH (โดยใช้ pH meter) และวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ในสารละลายด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี เปรียบเทียบค่าที่ได้กับค่าเริ่มต้นก่อนการสกัด

สำหรับการศึกษาถึงการคาย (desorption) โลหะออกจากเมโซพอรัสซิลิกานั้น มีวิธีการทดลองในทำนองเดียวกันกับวิธีการสกัดข้างต้น แต่เปลี่ยนใช้สารละลายกรดความเข้มข้นค่าต่างๆ แทน