

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันเป็นปัญหาใหญ่ที่ขยายไปทั่วโลก เนื่องจากแต่ละประเทศมีการพัฒนาทั้งทางด้านเศรษฐกิจ เกษตรกรรมและอุตสาหกรรม เพื่อรองรับจำนวนประชากรที่มีเพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้มีปริมาณของเสียทั้งที่เกิดจากกระบวนการผลิตและการอุปโภคบริโภคเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหาที่เกิดจากการปนเปื้อนของโลหะ ทั้งในแหล่งน้ำ ดิน และอากาศ ซึ่งแม้มีปริมาณเพียงเล็กน้อยก็ก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมได้ การพัฒนาวิธีการกำจัดโลหะที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องเร่งกระทำ เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid-phase extraction, SPE) เป็นเทคนิคหนึ่งที่จะช่วยแก้ไขปัญหการปนเปื้อนของโลหะได้ เทคนิคนี้กำลังเป็นที่นิยมอย่างมากในการนำไปใช้สกัดโลหะที่ปนเปื้อนในสารตัวอย่างหรือใช้กับงานทางด้าน preconcentration นอกจากนี้ เทคนิคนี้ยังใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในปริมาณน้อยจึงลดการเกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี ปัจจัยสำคัญของเทคนิคนี้ได้แก่ ของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นสารดูดซับ โดยวัสดุที่นิยมใช้กันมากได้แก่ ซิลิกา อย่างไรก็ตามซิลิกาที่มีในเชิงการค้ายังขาดความเฉพาะเจาะจง โดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อการนำไปใช้ในการสกัดโลหะในน้ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา เทคนิคการโคปซึ่งอาศัยกระบวนการโซล-เจลในการสังเคราะห์ เป็นเทคนิคที่ทำได้ง่ายและใช้สภาวะที่ไม่รุนแรง จึงจัดเป็นเทคนิคที่ดีและเหมาะต่อการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกาโคปด้วยพอร์ไฟริน เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการสกัดโลหะในน้ำด้วยเฟสของแข็ง รวมทั้งศึกษาถึงสมบัติและปัจจัยต่างๆ ที่เหมาะสมในการสกัดโลหะในน้ำของเมโซพอร์ซิลิกาชนิดดังกล่าว

1.2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.2.1. การสกัดด้วยเฟสของแข็ง [1]

เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid phase extraction, SPE) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่างที่อยู่ในสารละลายให้มีความเข้มข้นและมีความบริสุทธิ์มากขึ้น สามารถทำได้โดยการดูดซับตัวถูกละลายที่อยู่ในเฟสของเหลวไว้บนพื้นผิวของเฟสของแข็ง แล้วใช้ตัวชะที่เหมาะสมในการละลายตัวถูกละลายออกจากเฟสของแข็ง การสกัดด้วยเฟสของแข็งอาศัยการเขย่าหรือการกวนซึ่งเป็นการสกัดในรูปแบบแบทช์ (batch) และมีหลักการในการสกัดคือ ทำให้ตัวถูกละลาย

ละลายในเฟสของเหลวกระจายตัวไปอยู่ในเฟสของแข็ง เมื่อการกระจายตัวของตัวถูกละลายในทั้งสองเฟสนั้นถึงภาวะสมดุล อัตราส่วนของการกระจายตัวของตัวถูกละลายในเฟสของแข็งและเฟสของเหลวจะมีค่าคงที่ เรียกว่าอัตราส่วนนี้ว่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) ซึ่งแสดงได้ดังสมการที่ (1.1)

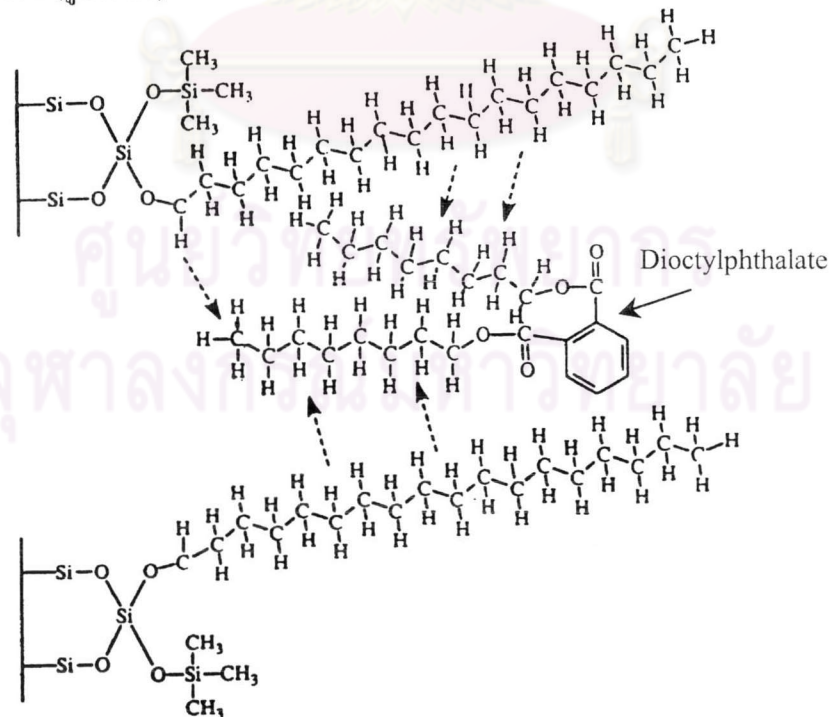
$$D = q/C_e \quad (1.1)$$

$$\text{และ } q = (C_i - C_e) \times L/W \quad (1.2)$$

- เมื่อ
- D = สัมประสิทธิ์การกระจาย (L/kg)
 - q = ปริมาณ โลหะที่ถูกดูดซับบนเฟสของแข็ง (mol/kg)
 - C_i = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะ (mol/L)
 - C_e = ความเข้มข้นของสารละลายโลหะที่ภาวะสมดุล (mol/L)
 - L = ปริมาตรของสารละลายโลหะ (L)
 - W = น้ำหนักของเฟสของแข็ง (kg)

สำหรับกลไกในการดูดซับที่เกิดขึ้นในการสกัดด้วยเฟสของแข็งนั้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กลไก ดังนี้

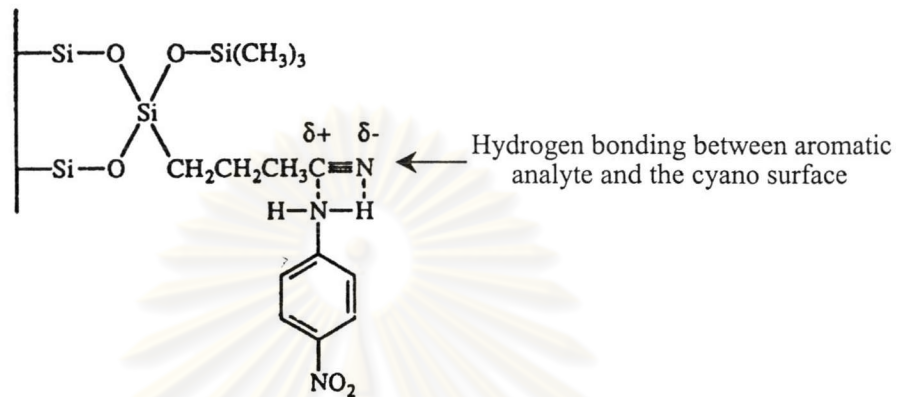
1. Reversed-phase SPE เป็นกลไกที่เกิดขึ้นในการแยกสารตัวอย่างที่ไม่มีขั้วออกจากตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ โดยสารตัวอย่างยึดจับกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวซิลิกาด้วยแรงแวนเดอวาลส์ สารดูดซับที่ทำงานโดยอาศัยกลไกแบบนี้ เช่น ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชัน octadecylsilane หรือ organic polymer เป็นต้น (รูปที่ 1.1)



รูปที่ 1.1 กลไกในการทำงานแบบ reversed-phase SPE

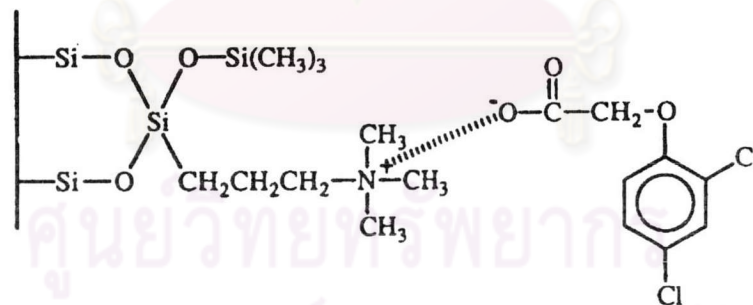
2. Normal-phase SPE เป็นกลไกในการแยกสารตัวอย่างที่มีขั้ว ออกจากสารละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น แอลกอฮอล์และเฮกเซน เป็นต้น โดยอาศัยการเกิดพันธะไฮโดรเจน, π - π interactions และ dipole-dipole interactions ระหว่างสารดูดซับและสารตัวอย่าง ชนิดของสารดูดซับประเภทนี้ เช่น ซิลิกาที่มี cyanopropyl (CN) หรือ aminopropyl (NH_2) เป็นต้น (รูปที่ 1.2)

Cyanopropyl sorbent



รูปที่ 1.2 กลไกในการทำงานแบบ normal-phase SPE

3. Ion exchange SPE เป็นกลไกที่ใช้ในการแยกสารไอออนิก โดยอาศัยการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างสารตัวอย่างที่มีประจุกับสารดูดซับที่มีประจุ ดังรูปที่ 1.3 โดยชนิดของสารดูดซับที่ทำงานโดยอาศัยกลไกแบบนี้สามารถแบ่งออกได้ 2 ประเภท ได้แก่ cation exchange SPE เช่น ซิลิกาที่มีหมู่ aliphatic sulfonic acid และ anion exchange SPE เช่น ซิลิกาที่มีหมู่ aliphatic quaternary amine เป็นต้น



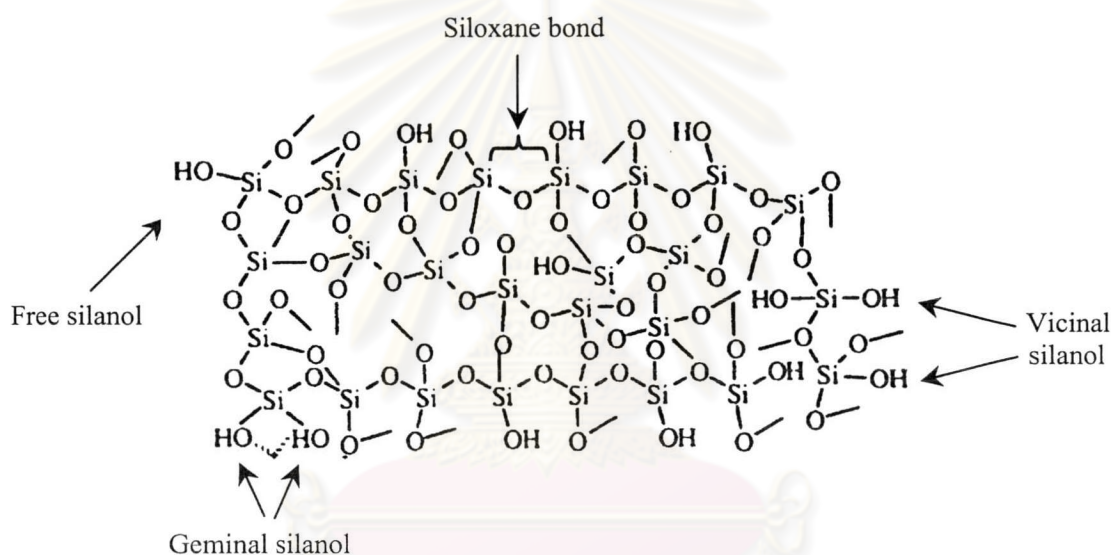
รูปที่ 1.3 กลไกในการดูดซับแบบ Ion exchange SPE

4. Adsorption เป็นกลไกสุดท้ายในการแยกสารตัวอย่าง โดยการดูดซับจะเกิดขึ้นที่ active sites ของสารดูดซับ ซึ่งอาศัยความเป็น hydrophobic และ hydrophilic ของสารตัวอย่างและสารดูดซับ รวมทั้งตัวทำละลายในการทำงาน

1.2.2. ซิลิกา

1.2.2.1. ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับซิลิกา

ซิลิกา (SiO_2) มีโครงสร้างประกอบด้วย ซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ที่จัดเรียงตัวในรูปแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral) แผ่ขยายออกไปแบบ 3 มิติ จนเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งที่มีรูพรุน (pore) ซิลิกาประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ 2 หมู่ได้แก่ siloxane bond (Si-O-Si) และ silanol group (Si-OH) โดยเฉพาะ silanol group เป็นหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนๆ ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคุณสมบัติที่ดีในข้อนี้ไปใช้ประโยชน์ในการแยกสาร ดังจะเห็นได้จากการนำซิลิกามาใช้เป็นเฟสคงที่ในคอลัมน์เพื่อใช้ในการงานด้านโครมาโทกราฟีกันอย่างแพร่หลาย โดยหมู่ silanol สามารถแบ่งออกได้เป็น free silanol, geminal silanol และ vicinal silanol ดังรูปที่ 1.4



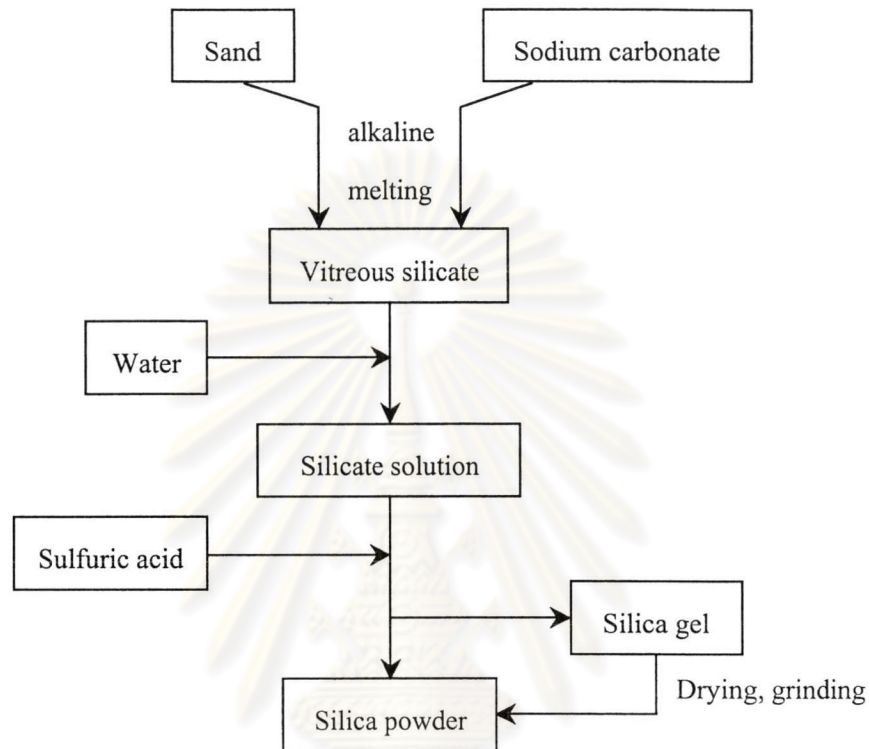
รูปที่ 1.4 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกา

โดยทั่วไป ซิลิกาสามารถแบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ๆ ตามเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น

- 1) แบ่งตามขนาดของรูพรุน (pore size) [2] ได้แก่
 - ไมโครพอร์ซิลิกา (microporous silica) คือซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนต่ำกว่า 2 nm
 - เมโซพอร์ซิลิกา (mesoporous silica) คือซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 ถึง 50 nm
 - แมโครพอร์ซิลิกา (macroporous silica) คือซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนสูงกว่า 50 nm
- 2) แบ่งตามลักษณะการจัดเรียงตัวของโครงสร้าง ได้แก่
 - Amorphous silica คือซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน
 - Crystalline silica คือซิลิกาที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ

1.2.2.2. การสังเคราะห์ซิลิกา

โดยทั่วไป การสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรม [3] ทำได้โดยนำทรายมาหลอมรวมกับ โซเดียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดเป็นซิลิเกตซึ่งละลายน้ำได้ หลังจากนั้นจึงทำสารละลายดังกล่าวให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟิวริกเพื่อให้ได้ผงซิลิกา (รูปที่ 1.5)

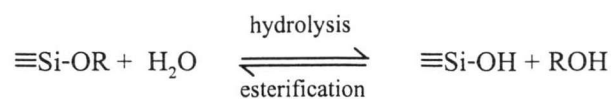


รูปที่ 1.5 วิธีการสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรม

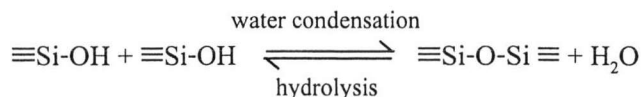
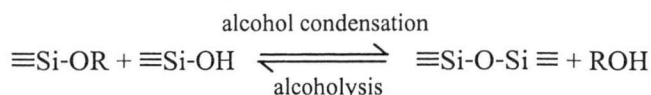
นอกจากวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาในทางอุตสาหกรรมข้างต้นแล้ว การสังเคราะห์ซิลิกาสามารถทำได้โดยอาศัยกระบวนการโซล-เจล ซึ่งมีข้อดีคือ ใช้ภาวะในการสังเคราะห์ที่ไม่รุนแรง ทำให้สามารถควบคุมปัจจัยในการสังเคราะห์ได้ง่าย โดยตัวอย่างปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของซิลิกา เช่น pH, อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น

สำหรับปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ซิลิกามีดังนี้

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำกับซิลิกอนแอลคอกไซด์ โดยหมู่แอลคิลของซิลิกอนแอลคอกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำได้หมู่ซิลานอล โดยมีแอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้เร็วขึ้นโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



2. ปฏิกิริยาการควบแน่น เป็นปฏิกิริยาที่เกิดต่อเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยหมู่ซิลานอลทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น หรือทำปฏิกิริยากันเองทำให้เกิดพันธะซิลอกเซน



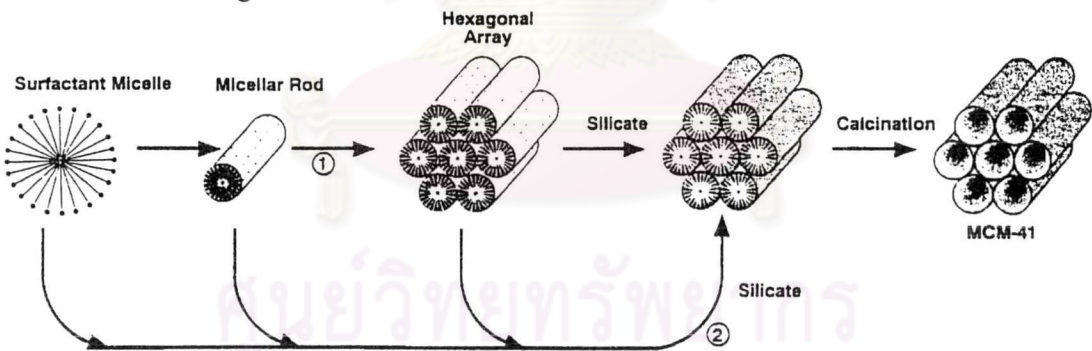
สำหรับสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกาได้แก่ tetraethoxysilane (TEOS) โดยมีตัวทำละลาย ได้แก่ เมทานอล หรือเอทานอล ช่วยให้ซิลิกอนแอลคอกไซด์รวมตัวกับน้ำได้ดีขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อาจเป็นกรดหรือเบสก็ได้ การสังเคราะห์แบบนี้เป็นการสังเคราะห์ไมโครพอร์ซิลิกา ซึ่งในการสังเคราะห์อาจมีการเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ลงไปด้วย เพื่อช่วยป้องกันการแตก (cracking) ของซิลิกาในขั้นตอนการทำให้แห้ง (drying) ถ้าปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ใช้มีค่ามากกว่าค่า critical micellar concentration (CMC) ของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้นๆ จะทำให้ได้เมโซพอร์ซิลิกา เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่เป็นสารต้นแบบ (template) ให้กับซิลิกาด้วย ในขณะที่มีการสร้างโครงร่างตาข่ายของซิลิกา โดยชนิดของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้อาจเป็น cationic surfactant เช่น cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) [4], anionic surfactant เช่น sodium dodecylbenzenesulfonate [5] หรือ non-ionic surfactant เช่น polyethylene oxide [6] เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม ซิลิกาที่เตรียมได้ตามวิธีเหล่านี้ยังขาดความเฉพาะเจาะจง ดังนั้นเพื่อให้สามารถนำซิลิกาไปใช้งานได้ตามความต้องการจึงจำเป็นต้องมีการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี [7] เช่น ใช้เทคนิค chemical immobilization คือการเติมหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ต้องการลงบนพื้นผิวของซิลิกา โดยให้โมเลกุลอินทรีย์ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับหมู่ซิลานอลของซิลิกา เทคนิคนี้มีข้อดีคือ ทำให้ได้ซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีความเสถียร แต่มีข้อเสียคือ อาจมีขั้นตอนในการสังเคราะห์หลายขั้นตอนและในบางกรณีต้องใช้เทคนิคที่ยุ่งยาก อีกวิธีการหนึ่งที่นิยมใช้ในการเติมหมู่ฟังก์ชันให้แก่ซิลิกา ได้แก่ เทคนิคอิมเพรเกชัน (impregnation technique) ทำได้โดยนำซิลิกามาแช่ในสารละลายที่มีสารอินทรีย์ที่ต้องการ จากนั้นทำให้แห้ง โมเลกุลอินทรีย์ดังกล่าวจะเกาะติดอยู่บนพื้นผิวของซิลิกา วิธีการนี้ทำได้ง่าย ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก แต่มีข้อเสียในด้านของความเสถียรของซิลิกาที่เตรียมได้ เนื่องจากอาจเกิดการหลุดออกของโมเลกุลอินทรีย์ขณะนำไปใช้งาน เทคนิคสุดท้ายที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา ได้แก่ เทคนิคการโด๊ป (doping technique) ซึ่งปัจจุบันเป็นที่นิยมมากขึ้น เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย เทคนิคนี้อาศัยกระบวนการโซล-เจลในการเติมหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ให้แก่ซิลิกาในระหว่างการสังเคราะห์ จึงช่วยลดปัญหาการหลุดออกของโมเลกุลอินทรีย์เมื่อนำซิลิกาไปใช้งาน ซิลิกาที่เตรียมได้จึงมีความเสถียร เทคนิคนี้ยังมีข้อดีเพิ่มเติมคือสามารถใช้กับสารอินทรีย์ได้หลายประเภท โดยที่สารเหล่านั้นยังคงสมบัติเดิมไว้ได้แม้อยู่ในซิลิกา

1.2.2.3. เมโซพอร์สซิติกา

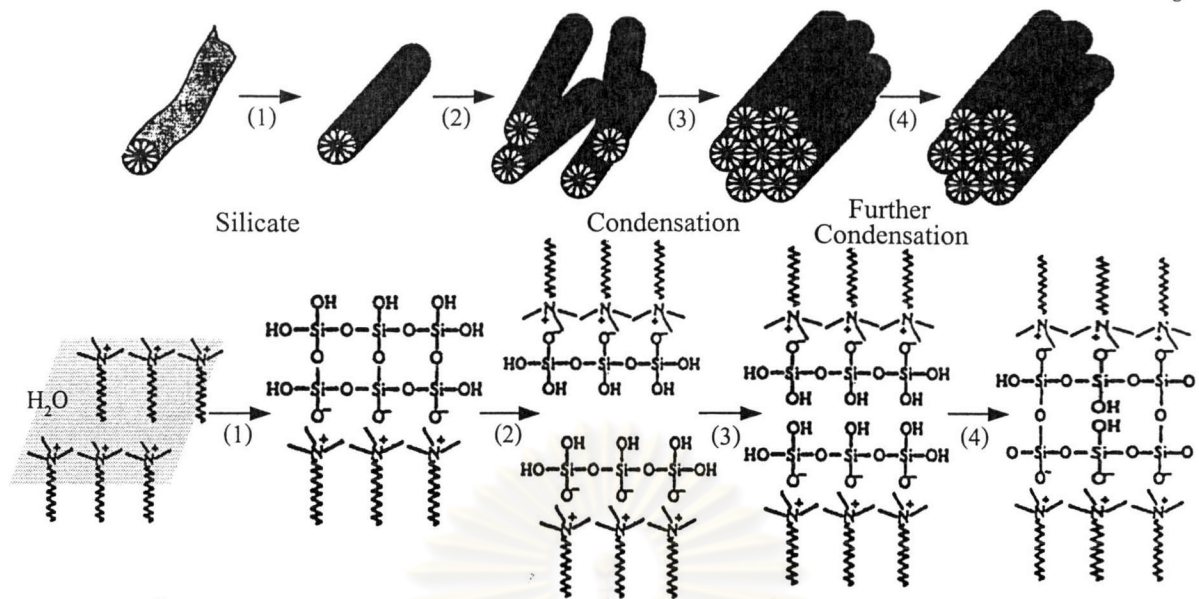
ปัจจุบันถือได้ว่าเมโซพอร์สซิติกาเป็นวัสดุที่มีรูพรุนที่น่าสนใจในการนำไปใช้งานทางด้านการแยกสารและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมโซพอร์สซิติกาเป็นสารที่อยู่ในกลุ่ม M41S ซึ่งมีขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 15-100 Å มีพื้นที่ผิวสูงกว่า 700 m²/g และสามารถแบ่งย่อยออกได้อีกหลายประเภทตามลักษณะของโครงสร้างที่แตกต่างกัน เช่น MCM-41 (มีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal), MCM-48 (มีโครงสร้างเป็นแบบ cubic) และ MCM-50 (มีโครงสร้างเป็นแบบ lamellar) [8-9] นักวิจัยหลายคณะได้เสนอกลไกในการเกิดเมโซพอร์สซิติกาไว้ดังนี้

Beck และคณะ [10] ได้เสนอกลไกในการเกิดโครงสร้างของสารชนิด MCM-41 ขึ้นในรูปแบบ Liquid Crystal Templating (LCT) ดังรูปที่ 1.6 โดยเริ่มจากการที่สารลดแรงตึงผิวมารวมตัวกันเป็นไมเซลล์ จากนั้นแต่ละไมเซลล์จะรวมตัวกันเกิดเป็นแท่ง (rod) และจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบในภาวะที่มีอุณหภูมิสูงเกิดเป็นโครงสร้างแบบ hexagonal เมื่อเติมซิลิกาตกลงไป ซิลิกาจะเข้าไปทำปฏิกิริยากันที่บริเวณรอบๆ โครงสร้าง hexagonal เหล่านั้น และเมื่อนำสารที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบนี้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) เพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกไป จะได้สารจำพวก MCM-41 ขึ้น โดยการเกิดโครงสร้างของ MCM-41 นั้น Beck และคณะ ได้เสนอว่าน่าจะเกิดได้สองแนวทาง โดยแนวทางแรก การจัดเรียงตัวแบบ hexagonal นั้น เกิดขึ้นก่อนการเติมสารละลายซิลิกา ส่วนแนวทางที่สอง ซิลิกาที่เติมลงไปจะทำหน้าที่ชี้แนะให้ไมเซลล์มารวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างแบบ hexagonal



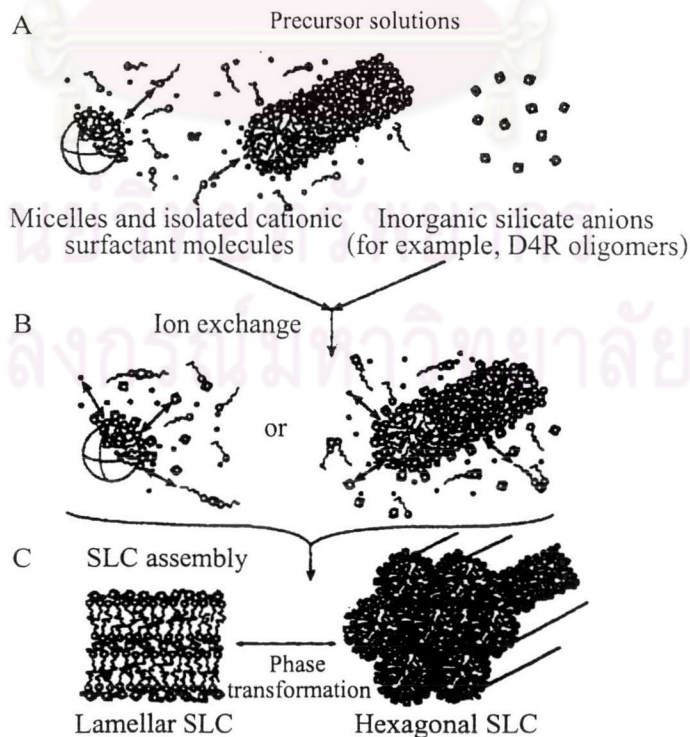
รูปที่ 1.6 กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์สซิติกาที่เสนอโดย Beck และคณะ [10]

Davis และคณะ [11] ได้ใช้เทคนิค in situ ¹⁴N NMR spectroscopy ในการตรวจสอบกลไกในการเกิดเมโซพอร์สซิติกา ผลปรากฏว่าไม่พบ liquid crystalline phase ที่เป็นตัวกลางในการทำให้เกิดเมโซพอร์สซิติกา เขาจึงสรุปว่าแนวทางแบบที่ 1 ตามการเสนอของ Beck และคณะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ดังนั้นการเกิดเมโซพอร์สซิติกา น่าจะเป็นไปตามแนวทางที่ 2 กล่าวคือ organic micelle rod มารวมตัวกันแบบสุ่ม แล้วทำปฏิกิริยากับซิลิกาเกิดเป็นชั้นๆ 2-3 ชั้น รอบๆ พื้นที่ผิวภายนอกของไมเซลล์ ต่อมาจึงเกิดการรวมตัวกันของแท่งไมเซลล์ โดยการนำเอาส่วนของหมู่ซิลานอลมาทำปฏิกิริยากัน เกิดเป็นโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งต้องอาศัยเวลานานพอและใช้อุณหภูมิที่สูงพอในการเกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 1.7)



รูปที่ 1.7 กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซซิลิกาที่เสนอโดย Davis และคณะ [11]

Stucky และคณะ [12] ได้กล่าวถึงการรวมตัวกันของสารอินทรีย์และอนินทรีย์แบบ 3 มิติ ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือในขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้า โดยเกิดการจับคู่กันระหว่างประจุของสารอินทรีย์และประจุของสารลดแรงตึงผิว ขั้นต่อมาจะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุของสารที่จับคู่กันทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นเมโซเฟส (mesophase) ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกเหลว (liquid-crystal structure) และในขั้นตอนสุดท้ายซิลิเกตและสารลดแรงตึงผิวมารวมตัวกันมากขึ้น เกิดเป็นเมโซพอร์ซซิลิกาที่อาจมีโครงสร้างเป็นแบบ lamellar หรือ hexagonal ก็ได้ โดยทั้งสองโครงสร้างสามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาเป็นอีกโครงสร้างหนึ่งได้ กลไกดังกล่าวนี้แสดงให้เห็น ดังรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 กลไกในการเกิดโครงสร้างของเมโซพอร์ซซิลิกาที่เสนอโดย Stucky และคณะ [12]

ตามกลไกการเกิดเมโซพอร์สซิลิกาข้างต้น ผู้วิจัยทีมเดียวกัน [13] จึงได้เสนอหลักเกณฑ์ในการรวมตัวกันของประจุของสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ที่ทำให้เกิดเป็น โครงสร้างแบบต่างๆ ของเมโซพอร์สซิลิกาว่าอาจเกิดการรวมตัวกันของประจุที่ตรงกันข้าม ได้แก่ สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (S^+) กับสารอนินทรีย์ประจุลบ (I^-) หรือสารลดแรงตึงผิวประจุลบ (S^-) กับสารอนินทรีย์ประจุบวก (I^+) ส่วนกรณีที่เกิดการรวมตัวกันของสารลดแรงตึงผิวและสารอนินทรีย์ที่มีประจุเหมือนกัน นั้น จำเป็นต้องมีสารอื่นร่วมอยู่ด้วย เช่น ถ้าสารตั้งต้นทั้งคู่เป็นประจุบวก จำเป็นต้องมีเฮไลด์ไอออน (X^-) อยู่ด้วย แต่ถ้าสารตั้งต้นทั้งคู่มีประจุลบ จำเป็นต้องมีไอออนของโลหะ (M^+) อยู่ด้วยในขณะทำการสังเคราะห์ (รูปที่ 1.9)

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

รูปที่ 1.9 แนวทางในการรวมตัวกันระหว่างสารลดแรงตึงผิวกับสารอนินทรีย์ตามการเสนอของ Stucky และคณะ [13]

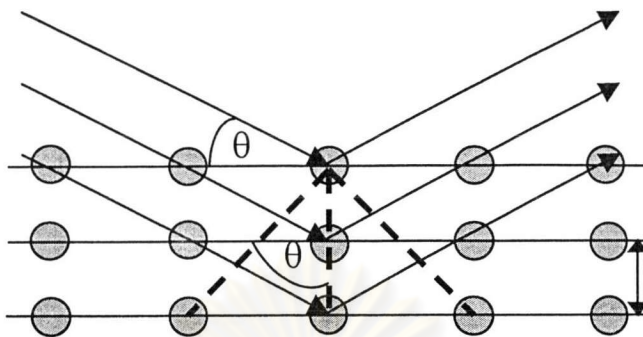
1.2.3. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอร์สซิลิกา

1.2.3.1. การศึกษาความเป็นผลึกของเมโซพอร์สซิลิกา [14]

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction หรือ XRD) เป็นเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุ รวมถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบชนิดต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ เทคนิคนี้อาศัยหลักการกระเจิงและการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อสัมผัสวัตถุ และจัดเป็นเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายโครงสร้างของสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลที่มีขนาด 10^{-5} ถึง 10^{-7} เมตร ต้องใช้แสงที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงหรือน้อยกว่าขนาดของอะตอม แสงที่มีความยาวคลื่นขนาดดังกล่าว ได้แก่วงรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบอะตอมหรือไอออนภายในโครงสร้างของสาร โดยทำมุมเท่ากับ θ (theta) บางส่วนของรังสีเอ็กซ์จะเกิดการกระเจิงจากชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอ็กซ์จะผ่านลงไปยังชั้นที่สองของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็เกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านไปยังชั้นที่สามของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 1.10 ลำรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของ

อะตอมจะเลี้ยวเบนในลักษณะเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกเรียงตัวอยู่อย่างเป็นระเบียบและห่างเท่าๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนในเกรตติง



รูปที่ 1.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบอะตอม

โดยข้อมูลที่ได้จากเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของ Bragg (2θ) กับความเข้ม (I , intensity) ของรังสีที่เลี้ยวเบน โดยอาจอยู่ในรูปของค่า I หรือค่า I/I_0 ก็ได้ โดยที่ I_0 เป็นความเข้มของรังสีเอ็กซ์ในฟลักที่มีความเข้มสูงสุด โดยให้ฟลักที่มีความเข้มสูงสุดมีค่า $I/I_0 = 100$ จากค่า 2θ สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม (d) ในโครงสร้างของผลึกจากสมการของ Bragg ได้ (สมการ 1.3) ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นนี้เป็นค่าเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.3)$$

เมื่อ	n	=	เลขจำนวนเต็ม
	λ	=	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
	d	=	ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก
	θ	=	มุมระหว่างรังสีเอ็กซ์กับระนาบของผลึก

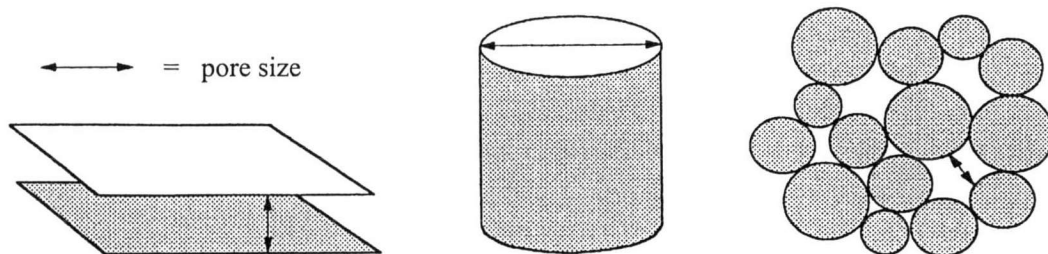
เทคนิค XRD ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเมโซพอร์สซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ เพื่อพิสูจน์ลักษณะโครงสร้างของเมโซพอร์สซิลิกาว่าเป็นผลึกหรือเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous) โดยทั่วไป ถ้ามีโครงสร้างเป็นอสัณฐานก็จะไม่ปรากฏฟลักใดๆ ในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรม แต่ถ้าสารมีโครงสร้างเป็นผลึกจะพบฟลักในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตแกรมที่มีลักษณะต่างๆ กัน อันเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างในสารแต่ละชนิด

1.2.3.2. ลักษณะทางกายภาพของสารดูดซับ [15]

1.2.3.2.1. การจำแนกลักษณะของรูพรุน

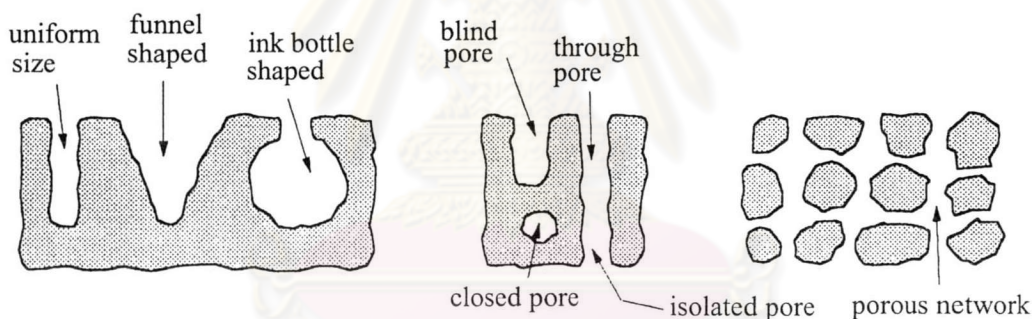
สารดูดซับที่มีพื้นที่ผิวสูงส่วนมากมักมีรูพรุนที่มีลักษณะแตกต่างกันไป โดยลักษณะของรูพรุนอาจแบ่งตามรูปร่างที่พบ เช่น รูพรุนรูปทรงกระบอก (cylinders) ซึ่งมักพบในออกไซด์บางชนิดของอลูมินาและแมกนีเซียม รูพรุนแบบเป็นแผ่นยาว (slits) ที่พบใน activated carbon และใน

ดินเหนียว (clay) หรือรูพรุนที่เกิดจากช่องว่างระหว่างอนุภาค (voids) เช่นในซิลิกา เป็นต้น โดยรูปร่างของรูพรุนแต่ละแบบที่กล่าวมานี้ แสดงดังรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 ลักษณะของรูพรุนประเภทต่างๆ

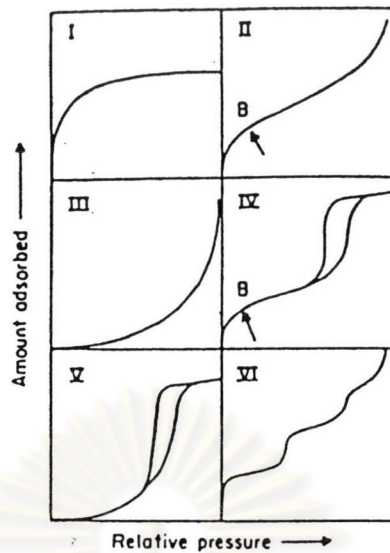
นอกจากนั้นรูพรุนอาจมีขนาดเท่ากันตลอด (uniform size) หรือลักษณะของรูพรุนอาจเป็นแบบที่มีช่องว่างภายในใหญ่กว่าปากของรูพรุน (ink-bottle shape) หรือเป็นรูพรุนรูปกรวย (funnel shape) ดังรูปที่ 1.12 เป็นรูพรุนแบบปิดซึ่งไม่สามารถเชื่อมต่อกับด้านนอกได้ (closed pore) หรือเป็นรูพรุนที่มีลักษณะเปิดด้านใดด้านหนึ่ง (blind pore) หรือเป็นรูพรุนที่มีทางออกทั้งสองด้าน (through pore) ซึ่งรูพรุนแต่ละแบบอาจแยกตัวอยู่ต่างหาก (isolated pore) หรือเชื่อมต่อกันจนมีลักษณะเป็นตาข่ายรูพรุน (porous network) ก็ได้



รูปที่ 1.12 ชนิดของรูพรุน

1.2.3.2.2. การจำแนก adsorption isotherms

เทคนิคที่เป็นที่นิยมใช้ในการบอกลักษณะและขนาดของรูพรุน รวมทั้งการหาพื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกา ได้แก่ เทคนิค Nitrogen sorption analysis โดยลักษณะของรูพรุนสามารถพิจารณาได้จากรูปแบบของ N₂ adsorption – desorption isotherm ซึ่งสามารถแบ่งตาม IUPAC ได้เป็น 6 รูปแบบ (type) ตามลักษณะโครงสร้างของรูพรุนของสาร โดย isotherm เหล่านี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างกับความดันสัมพัทธ์ (รูปที่ 1.13) ซึ่งรายละเอียดของ isotherm แต่ละรูปแบบเป็นดังนี้



รูปที่ 1.13 รูปแบบของ N_2 adsorption - desorption isotherms ตาม IUPAC

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

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

สำหรับ Type III isotherm นั้นไม่ค่อยพบบ่อยนัก แต่เกิดกับบางระบบ เช่น ในกรณีของแก๊สไนโตรเจน กับ polyethylene ซึ่งการเกิด isotherm แบบนี้ อันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate จะมีบทบาทสำคัญมาก

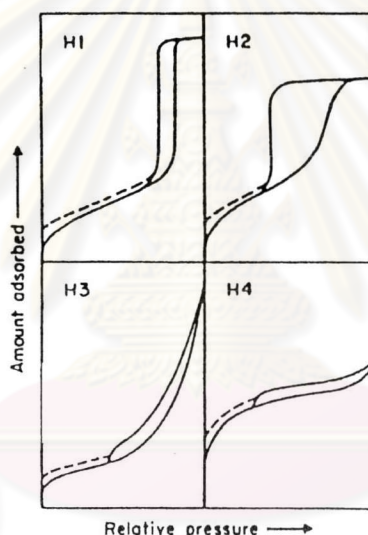
ในกรณีของ Type IV isotherm มีลักษณะเด่นที่สังเกตได้คือการมี hysteresis loop ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิด capillary condensation ในรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) ในตอนต้นที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ การดูดซับแก๊สที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ monolayer-multilayer เช่นเดียวกับที่พบใน Type II isotherm หลังจากนั้น ที่ความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น การดูดซับใน mesoporous จะเป็นลักษณะ multilayer จนกระทั่งถึงความดันค่าหนึ่ง จะเกิดการ condensation ขึ้น ทำให้การดูดซับแก๊สเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างสารที่ให้ isotherm รูปแบบนี้ ได้แก่ ออกไซด์ส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรม และสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางทั้งหลาย

ส่วน Type V isotherm นั้น พบบ่อยน้อยกว่า type III isotherm คือ อันตรกิริยาระหว่าง adsorbent กับ adsorbate นั้นมีน้อยมาก หรือแทบจะไม่มีเลย type V isotherm พบได้ใน porous adsorbent บางชนิดเท่านั้น

Isotherm แบบสุดท้าย ได้แก่ type VI isotherm ซึ่งมีลักษณะเป็นขั้นบันไดแสดงถึงการดูดซับในลักษณะ multiplayer ที่มีลักษณะเป็นชั้นๆ บนพื้นผิวที่เป็น uniform non-porous หรือเป็น uniform ultramicroporous โดยความชันของแต่ละชั้นนั้นขึ้นกับระบบและอุณหภูมิที่ใช้ นอกจากนี้ ความสูงในแต่ละชั้นยังแสดงถึงความสามารถในการดูดซับของแก๊สในแต่ละ monolayer ตัวอย่างของระบบที่ให้ isotherm รูปแบบนี้ ได้แก่ การดูดซับแก๊สอาร์กอนหรือคริปทอนบน graphitised carbon blacks ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว

1.2.3.2.3. การจำแนก adsorption hysteresis

จากที่ทราบกันแล้วว่า hysteresis loops ใน isotherm จะพบได้เมื่อมี capillary condensation เกิดขึ้นในโครงสร้างของสารที่เป็น mesoporous โดย hysteresis loops เหล่านี้บ่งบอกถึงรูปร่างของรูพรุนที่แตกต่างกัน โดยแบ่งออกได้ 4 ชนิดตาม IUPAC ดังนี้ (รูปที่ 1.14)



รูปที่ 1.14 รูปแบบของ hysteresis ทั้ง 4 แบบ จำแนกตาม IUPAC

Type H1 และ H2 hysteresis มักพบกับอนุภาคที่มีรูพรุนในลักษณะที่เป็น cylindrical channel, ink-bottle shape หรือเกิดกับรูพรุนที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม โดย type H1 จะเกิดกับรูพรุนที่มีขนาดและรูปร่างเหมือนกันหมด (uniform size and shape) ในขณะที่ H2 เกิดกับรูพรุนที่มีขนาดและรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอทั้งหมด (nonuniform size and shape)

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

1.2.3.2.4. สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller equation)

สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller equation) ถูกนำมาใช้ในการศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของซิลิกา ซึ่งอยู่ในรูปของสมการเส้นตรงดังนี้

$$\frac{P}{n(P_0-P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)}{n_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1.4)$$

เมื่อ	n	คือ	ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดัน P/P_0
	n_m	คือ	monolayer capacity
	C	คือ	ค่าคงที่ความร้อน

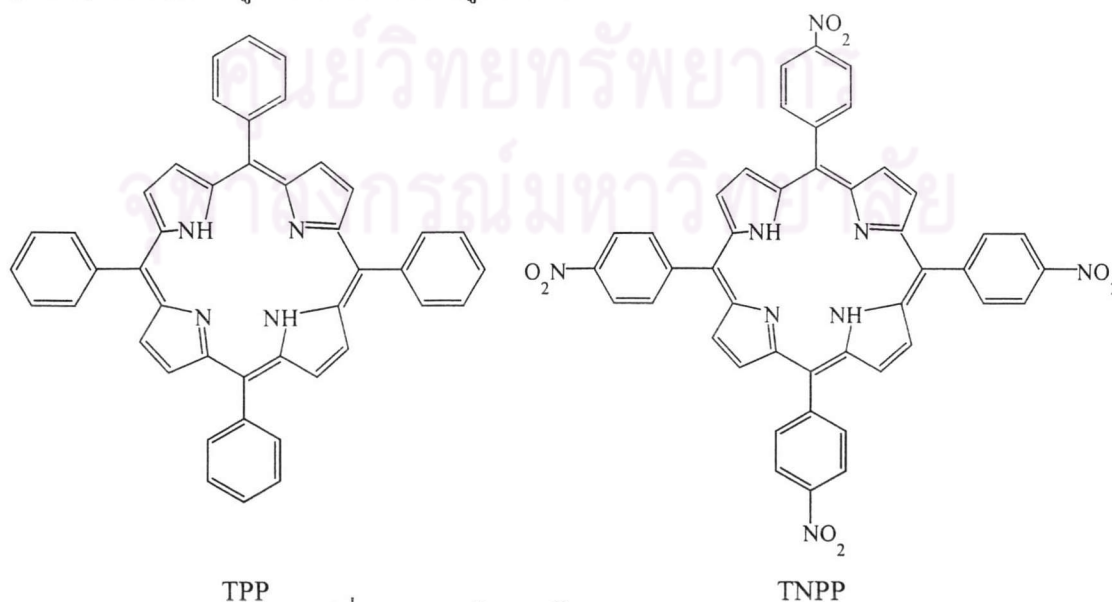
โดยสมการดังกล่าวสามารถประยุกต์ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากค่า n_m ได้ดังนี้

$$A(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (1.5)$$

เมื่อ	$A(\text{BET})$	คือ	พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นสารดูดซับ
	L	คือ	Avogadro number
	a_m	คือ	0.162 nm^2

1.2.4. โมเลกุลอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกา

โมเลกุลอินทรีย์ที่ใช้เพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ สารประเภทพอร์ไฟริน (porphyrin) ซึ่งเป็นสารประกอบแมโครไซคลิก (macrocyclic compound) พอร์ไฟรินสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิด เช่น Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) และ Zn(II) [16-21] โดยโมเลกุลพอร์ไฟรินที่ใช้ในการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP) และ *meso*-tetrakis(*p*-nitrophenyl)porphyrin (TNPP) ซึ่งได้แสดงสูตรโครงสร้างไว้ในรูปที่ 1.15



รูปที่ 1.15 สูตรโครงสร้างของ TPP และ TNPP

1.2.4.1. *meso*-tetraphenylporphyrin (TPP)

TPP มีลักษณะเป็นของแข็งสีม่วง มีมวลโมเลกุล 614 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 450°C สามารถละลายได้ดีใน DMF และ DMSO แต่ไม่ละลายในน้ำหรือในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ TPP สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิด เช่น Co(II), Mn(II), Ni(II) และ Zn(II) [22]

1.2.4.2. *meso*-tetrakis(*p*-nitrophenyl)porphyrin (TNPP)

TNPP มีลักษณะเป็นผงสีม่วงเข้ม มีมวลโมเลกุล 794.73 สามารถละลายได้ดีใน DMF และ DMSO แต่ไม่ละลายในน้ำหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ TPP สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับโลหะ เช่น Fe(II) เป็นต้น [23]

1.2.5. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกาได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น Huo และคณะ [24] ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกา โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB เป็นสารต้นแบบและใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ 1 TEOS : 0.06 CTAB : 0.7 NaOH : 140 H₂O ปรากฏว่าเมโซพอร์ซซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal มีขนาดรูพรุนสูงถึง 60 Å และมีพื้นที่ผิวสูงถึง 1,000 m²/g

Dai และคณะ [25] ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกา โดยใช้ TEOS, CTAB และ NaOH เป็นสารตั้งต้นเช่นกัน โดยมีอัตราส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ดังนี้ 1 TEOS : 0.12 CTAB : 0.7 NaOH : 130 H₂O ซึ่งเมโซพอร์ซซิลิกาที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal เช่นกัน มีขนาดรูพรุน 20.7 Å และมีพื้นที่ผิว 520 m²/g สำหรับงานวิจัยของ Cai และคณะ [26] ได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซซิลิกาจากสารทั้งสามชนิดที่กล่าวมาแล้ว (TEOS, CTAB และ NaOH) แต่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารในการสังเคราะห์เป็น 1 TEOS : 0.125 CTAB : 0.31 NaOH : 1197 H₂O ทำให้ได้เมโซพอร์ซซิลิกาที่ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal แต่มีขนาดรูพรุน 34.9 Å และมีพื้นที่ผิว 965 m²/g

อย่างไรก็ตาม ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ตามวิธีเหล่านี้ยังขาดความเฉพาะเจาะจง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการนำไปใช้งานทางด้านการสกัดโลหะ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกาเพื่อให้สามารถใช้งานได้ตามต้องการ เทคนิคการโคปเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิลิกาดังกล่าว เทคนิคนี้ได้รับการพัฒนาขึ้นในปี 1992 จากผลงานวิจัยของ O.Lev [7] ที่ได้ทำการเติมสารประกอบจำพวกสี่ออมลงไปในขณะที่ทำการสังเคราะห์ซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล เขาพบว่าวิธีนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากในการเติมโมเลกุลอินทรีย์

ลงในโครงร่างตาข่ายของซิติกาโดยไม่มีการหลุดออก และโมเลกุลเหล่านั้นยังคงรักษาสมบัติเดิมไว้ได้แม้อยู่ในซิติกา

งานวิจัยของ Boos และคณะ [27] ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิติกาโดยปฏิกิริยา 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP) ผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยสามารถโคปโมเลกุล HPMSP ลงในซิติกาได้ในปริมาณ 0.43 mol/kg และเมื่อนำซิติกาที่เตรียมได้นี้ไปศึกษาสมบัติด้านการสกัด Cu(II) พบว่าซิติกาชนิดดังกล่าวสามารถสกัด Cu(II) ได้ถึง 0.20 mol/kg หรือในงานวิจัยของ Khan และคณะ [28] ซึ่งได้ทำการเตรียมซิติกาโดยปฏิกิริยา 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) โดยอาศัยกระบวนการโซล-เจลเช่นกัน พบว่าปริมาณ PAN ที่สามารถโคปลงในซิติกาได้มีค่า 0.09 mol/kg และเมื่อนำซิติกาชนิดนี้ไปศึกษาการสกัด Cd(II) พบว่าซิติกาดังกล่าวสามารถสกัด Cd(II) ได้ในปริมาณ 0.04 mol/kg

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวกับการโคปโมเลกุลพอร์ไฟรินเพื่อใช้เป็นหมู่ฟังก์ชันในการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงให้แก่ซิติกา นั้น ยังมีอยู่น้อยมาก ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Plaschke และคณะ [29] ได้ทำการเตรียมแผ่นฟิล์มจากซิติกาที่มีหมู่ฟังก์ชัน 5, 10, 15, 20-tetra(*p*-sulfonatophenyl)porphyrin (TSPP) โดยอาศัยเทคนิคการโคปและกระบวนการโซล-เจล แล้วนำแผ่นฟิล์มซิติกาที่เตรียมได้ไปศึกษาสมบัติในการทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์รับรู้ (sensor) สำหรับการตรวจวัดหาปริมาณปรอทในสารละลายโลหะผสม ผลการศึกษาพบว่าแผ่นฟิล์มนี้มีสมบัติในการทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์รับรู้ที่ดี โดยสามารถตรวจหาไอออนปรอทที่อยู่ในน้ำได้ภายในเวลา 15 นาที และมีขีดจำกัดการตรวจวัด Hg(II) อยู่ที่ 1.4 µg/L

นอกจากนั้น ยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเติมหมู่ฟังก์ชันพอร์ไฟรินให้แก่ซิติกาโดยอาศัยเทคนิคอื่น เช่น ในงานวิจัยของ Chang และ Keven [30] เกี่ยวกับการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิติกาโดยอาศัยเทคนิคอิมเพรกเนชันในการเติมโมเลกุล TPP ลงในวัสดุกลุ่ม M41S ได้แก่ SiMCM-48, AlMCM-48 และ TiMCM-48 ที่มีขนาดรูพรุน 2.3 nm ผลการศึกษาพบว่าสามารถเติม TPP ลงใน TiMCM-48 ได้ในปริมาณที่มากกว่าปริมาณ TPP ที่ถูกเติมลงใน AlMCM-48 และ SiMCM-48 ตามลำดับ โดยปริมาณ TPP ที่ถูกเติมได้คิดเป็น 3% ของพื้นที่ผิวของวัสดุแต่ละชนิด

Juliana และคณะ [31] ได้ศึกษาถึงวิธีการเติมหมู่ฟังก์ชันพอร์ไฟรินให้แก่ซิติกา โดยอาศัยการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างพอร์ไฟรินและ 3-aminopropyltriethoxysilane ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นของซิติกา โดยชนิดของพอร์ไฟรินที่นำมาศึกษา ได้แก่ *meso*-tetrakis-*p*-chlorobenzoylporphyrin และ *meso*-tetrakis-2,6-dichloro-3-chlorosulfonylphenylporphyrin ผลการศึกษาพบว่าปริมาณพอร์ไฟรินที่สามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์กับซิติกาได้มีค่าเท่ากับร้อยละ 32 ± 2 ของปริมาณพอร์ไฟรินทั้งหมดที่ใช้ในการสังเคราะห์

ส่วนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างพอร์ไฟรินและโลหะ รวมทั้งการนำสารประกอบดังกล่าวไปใช้งานด้านต่างๆ เช่น งานวิจัยของ Tsukahara และคณะ [16] ซึ่ง

ทำการศึกษถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง TPP กับ Zn(II) ที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวซิลิกา (Zn-SiO_2) ผลการศึกษาพบว่า TPP และ Zn(II) สามารถทำปฏิกิริยากันอย่างรวดเร็วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Zn(II) กับ TPP อยู่ในช่วง 18-260 : 1 ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของ Zn(II) ที่มีอยู่และค่า pH ของสารละลาย หรือในงานวิจัยของ Assis และคณะ [23] ที่ได้ทำการศึกษถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง TNPP กับ Fe(II) แล้วนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง cyclohexane กับ iodosylbenzene ผลปรากฏว่าความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (FeTNPP) มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น ทำให้ได้ปริมาณ cyclohexane ที่มากขึ้นตามไปด้วย

จากงานวิจัยที่กล่าวมา จะเห็นได้ว่า การนำซิลิกาที่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน โดยวิธีการโคปหรือการนำซิลิกาที่มีหมู่ฟังก์ชันพอร์ไฟรินมาใช้ประโยชน์ในงานด้านการสกัดโลหะปนเปื้อนในน้ำนั้น ยังมีน้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีของเมโซพอร์สซิลิกาซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงและมีโครงสร้างที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เหมาะแก่การนำมาใช้เป็นสารดูดซับในงานด้านการแยก ดังนั้นการศึกษถึงความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาโคปด้วยพอร์ไฟริน แล้วนำไปใช้ประโยชน์กับงานด้านการสกัดโลหะในน้ำ รวมทั้งการศึกษาดังกล่าว จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ และเป็นเป้าหมายหลักของงานวิจัยในครั้งนี้

1.2.6. วัตถุประสงค์

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกาโคปด้วยพอร์ไฟริน
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเมโซพอร์สซิลิกาโคปด้วยพอร์ไฟริน
3. ศึกษาสมบัติและปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดโลหะในน้ำของเมโซพอร์สซิลิกาโคปด้วยพอร์ไฟริน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย