

ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน
โดยตัวกลางดูดซับซิลิเกต

นางสาวฉมนรี สุขเกษม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EFFECT OF SURFACE FUNCTIONAL GROUPS ON 17 α -METHYLTESTOSTERONE
ADSORPTION BY SILICATE ADSORBENTS

Miss Chomnaree Sukkasame

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering

Department of Environmental Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับ 17แอลฟา
เมทิลเทสโทสเตอโรนโดยตัวกลางดูดซับซิลิเกต

โดย

นางสาวฉมนรี สุขเกษม

สาขาวิชา

วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธเรศ ศรีสถิตย์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พิสุทธิ เพ็ชรมนกุล)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.อรอนงค์ ลาภปริสุทธิ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. ชัชลิดา ศรีอัฐภาพร)

ฉมนรี สุขเกษม : ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนโดยตัวกลางดูดซับซิลิเกต. (EFFECT OF SURFACE FUNCTIONAL GROUPS ON 17 α -METHYLTESTOSTERONE ADSORPTION BY SILICATE ADSORBENTS)
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพกุล, 141 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และปรากฏการณ์ในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) กับบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับซิลิเกตชนิดซันตาบาบาราแอซิดที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ หมู่ซิลานอล หมู่ 3-aminopropyltriethoxy หมู่ 3-mercaptopropyltriethoxy หมู่ triethoxyoctyl และ หมู่ phenyltrimethoxy (SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 ตามลำดับ) จากการทดลองพบว่าตัวกลางดูดซับทุกชนิด ยกเว้น A-SBA-15 เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็ว และเกิดการคาย MT ก่อนที่จะเข้าสู่สมดุล จลนพลศาสตร์ในการดูดซับไม่สอดคล้องกับทั้งสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน จากการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับ MT พบว่าตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ (O-SBA-15, M-SBA-15 และ P-SBA-15) มีความสามารถในการดูดซับมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ (SBA-15 และ A-SBA-15) ตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำมีแนวโน้มในการคายซับ MT สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ ความสามารถในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับเกิดจาก สมบัติความไม่ชอบน้ำ แรงแผ่กระจาย การถ่ายโอนอิเล็กทรอนิกส์ภายในวงอะโรมาติก แรงฮอน-ฮิวคูล์ และพันธะไฮโดรเจน ระหว่างโมเลกุล MT กับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ การมีกรดแทนนิกในสารละลาย MT ช่วยทำให้ความสามารถในการดูดซับ MT เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลจากการทำอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล MT กับแทนนิกที่ถูกดูดซับในพื้นผิว

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม..... ลายมือชื่อ.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
 ปีการศึกษา.....2556.....

5370218721: MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEYWORDS: ADSORPTION/ SURFACE FUNCTIONAL GROUP/ 17 α -METHYLTESTOSTERONE/ SILICATE ADSORBENT

CHOMNAREE SUKKASAME: EFFECT OF SURFACE FUNCTIONAL GROUPS ON 17 α -METHYLTESTOSTERONE ADSORPTION BY SILICATE ADSORBENTS.
ADVISOR : ASST. PROF. PATIPARN PUNYAPALAKUL, Ph. D., 141 pp.

In this study, the effects of surface functional groups on the removal of 17 α -methyltestosterone (MT) by adsorption on porous silicate adsorbent (Santababara Acid 15) were investigated. Surfaces of the adsorbents were modified by grafting five surface functional groups; silanol (SBA-15), 3-aminopropyltriethoxy (A-SBA-15), 3-mercaptopropyltriethoxy (M-SBA-15), triethoxyoctyl (O-SBA-15) and phenyltrimethoxy (P-SBA-15). From obtained results, the adsorption of MT onto all adsorbents was found to rapidly decrease and desorbed MT before reaching equilibrium, except A-SBA-15 which cannot adsorb MT. The MT adsorption did not follow both the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. The hydrophobic adsorbents (O-SBA-15, M-SBA-15 and P-SBA-15) had higher MT adsorption capacities than hydrophilic adsorbents (SBA-15). The hydrophilic adsorbents (SBA-15) had higher MT desorption than the hydrophobic adsorbents (O-SBA-15, M-SBA-15 and P-SBA-15). The adsorption capacities of all adsorbents relate to hydrophobic interaction, London dispersion force, π - π electron donor-acceptor, ion-dipole electrostatic interaction and hydrogen bonding between MT molecule and surface functional groups. Mixing with Tannic acid can slightly enhance MT adsorption capacities. It might be caused by interaction between MT molecule and already adsorbed tannic acid on the surfaces.

Department :Environmental Engineering..... Student's Signature

Field of Study :Environmental Engineering.....Advisor's Signature

Academic Year :2013.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยพระคุณของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปฎิภาณ ปัญญาพลกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้สละเวลาให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะและถ่ายทอดวิชาความรู้ที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ทุกชั้นตอน ตลอดจนสนับสนุนทุนในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอขอบพระคุณประธานการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ธเรศ ศรีสถิตย์ และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.พิสุทธิ เพ็ชรมนกุล อาจารย์ ดร.อรอนงค์ ลาภปริสุทธิ และ ดร. ชัชลิดา ศรีธัญญาพร ที่ได้ให้เกียรติและสละเวลาเพื่อสอบวิทยานิพนธ์นี้ รวมถึงให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์และชี้แนะข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์ในการใช้สถานที่และเครื่องมือของห้องปฏิบัติการวิจัยและบัณฑิต

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากโครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษาและการพัฒนามหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติของสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ภายใต้รหัสโครงการ “FW1017A” ศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย และโครงการขับเคลื่อนการวิจัย ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในโครงการ “Fate and Removal of Emerging Micro-pollutants in Environment” และบัณฑิตวิทยาลัย ที่กรุณาให้ทุนสนับสนุนการวิจัย

ขอบพระคุณพี่รามนรี เนตรวิเชียร เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการของเสียอันตราย ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ช่วยให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์สำหรับการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ๆ น้องๆ และเพื่อนๆ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ แนะนำและให้ความรู้ในการทำวิทยานิพนธ์นี้ด้วยดีตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกทุกคนในครอบครัวที่ช่วยสนับสนุน ส่งเสริมและเป็นกำลังใจที่ดีที่สุดแก่ผู้วิจัย จนทำให้การศึกษาครั้งนี้ประสบผลสำเร็จได้ตามที่ตั้งใจ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ปลานิล.....	5
2.2 การแปลงเพศปลานิลโดยใช้ฮอร์โมน 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT).....	6
2.3 คุณสมบัติของน้ำในบ่อเพาะเลี้ยง.....	6
2.4 ฮอร์โมน.....	8
2.5 สารอินทรีย์ธรรมชาติ.....	10
2.6 มีโซพอร์สซิติเกต.....	11
2.7 การดูดซับ.....	15
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
บทที่ 3 แผนการทดลองและการดำเนินการวิจัย.....	37
3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี.....	37
3.2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	39
3.2.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ Santa Babara Acid (SBA-15).....	41
3.2.2 การปรับปรุงพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยการต่อหมู่ฟังก์ชัน.....	41
3.2.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	44

	หน้า
3.2.4 การเพิ่มความเข้มข้นของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ด้วย กระบวนการการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง (SPE).....	47
3.2.5 การวัดปริมาณความเข้มข้นของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ด้วยแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (HPLC-UV).....	53
3.2.6 การวัดปริมาณความเข้มข้นของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ด้วยสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer).....	54
3.2.7 การวัดปริมาณความเข้มข้นของกรดแทนนิก (Tannic acid).....	54
3.2.8 การศึกษากระบวนการดูดซับฮอร์โมน 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	56
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	60
4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ.....	60
4.2 การศึกษาการย่อยสลายของ MT.....	73
4.3 การศึกษากระบวนการดูดซับฮอร์โมน 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT).....	73
4.3.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน	73
4.3.2 การศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	79
4.3.3 ผลของพีเอชต่อการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT).....	87
4.3.4 การพิสูจน์กลไกการดูดซับพันธะไฮโดรเจนด้วยการวิเคราะห์ FTIR.....	96
4.3.5 การศึกษาสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทส โทสเตอโรน (MT).....	97
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	106
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	106
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	109
รายการอ้างอิง.....	110
ภาคผนวก.....	117
ภาคผนวก ก.....	118
ภาคผนวก ข.....	120
ภาคผนวก ค.....	127
ภาคผนวก ง.....	130

	หน้า
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	141

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน.....	8
ตารางที่ 2.2 การจำแนกกลุ่มสารที่อาจเป็นสารก่อมะเร็ง.....	9
ตารางที่ 2.3 แสดงตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่นิยมใช้.....	14
ตารางที่ 2.4 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี.....	16
ตารางที่ 2.5 แสดงค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของตัวกลางดูดซับ.....	34
ตารางที่ 3.1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ.	44
ตารางที่ 3.2 แสดงค่า IR Stretching Frequency ของหมู่ฟังก์ชันที่พบในมีโซพอร์สซิลิเกต..	45
ตารางที่ 3.3 ค่า %Recovery ของ Cartridge แต่ละชนิดและตัวชะละลายต่างๆ.....	48
ตารางที่ 3.4 ค่า %Recovery ของกรดนาลิดิซิกและ MT ในการวิเคราะห์ Internal standard.....	50
ตารางที่ 3.5 ค่า %Recovery ของอัตราส่วนต่างๆสำหรับการเพิ่มความเข้มข้น.....	51
ตารางที่ 3.6 ค่า Retention time และ Limit of detection จากการวิเคราะห์ MT เครื่องแยก วิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) คอลัมน์ C8 ตัวตรวจวัดคือ UV detector...	54
ตารางที่ 3.7 ค่า Retention time และ กรดแทนนิกด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) คอลัมน์ C8 ตัวตรวจวัดคือ UV detector.....	55
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด.	67
ตารางที่ 4.2 ค่า pHzpc ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	71
ตารางที่ 4.3 ค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด.....	72
ตารางที่ 4.4 สมบัติสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด.....	72
ตารางที่ 4.5 ปริมาณการคายซับ MT ของแต่ละตัวกลางดูดซับที่ความเข้มข้น MT 100 ไมโครกรัมต่อลิตร.....	75
ตารางที่ 4.6 ค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ (100 ไมโครกรัมต่อลิตร).....	76
ตารางที่ 4.7 ปริมาณการคายซับ MT ของแต่ละตัวกลางดูดซับที่ความเข้มข้น MT 15 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	78
ตารางที่ 4.8 ค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆที่ ความเข้มข้นสูง.....	79

	หน้า
ตารางที่ 4.9 ค่าตัวแปรไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับ.....	85
ตารางที่ 4.10 การกระจายของประจุบนโมเลกุล MT.....	89
ตารางที่ 4.11 สรุปกลไกการดูดซับ MT ที่เป็นไปได้.....	95
ตารางที่ 5.1 สรุปสมบัติสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด.....	107

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน.....	8
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกรดแทนนิก.....	10
รูปที่ 2.3 ประเภทและลักษณะของมีโซพอร์สชนิดต่างๆ.....	11
รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิติลิกेटที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันโดยวิธี Direct co-condensation method.....	12
รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิติลิกेटที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันโดยวิธี Post-synthesis grafting method.....	13
รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ.....	17
รูปที่ 2.7 แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction).....	19
รูปที่ 2.8 แรงไอออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole interaction).....	20
รูปที่ 2.9 ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์.....	25
รูปที่ 2.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิช.....	26
รูปที่ 2.11 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอล.....	33
รูปที่ 2.12 แสดงกลไกการดูดซับกรดแทนนิก (TA) และไซโปรฟลอกซาซิน (CIP) บนพื้นผิวดั้วกลางดูดซับ.....	35
รูปที่ 3.1 แผนการทดลองในการดำเนินการวิจัย.....	40
รูปที่ 3.2 Phenyltrimethoxysilane.....	41
รูปที่ 3.3 triethoxyoctylsilane.....	42
รูปที่ 3.4 3-aminopropyltriethoxysilane.....	42
รูปที่ 3.5 3-mercaptopropyltriethoxysilane.....	43
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนในกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE).....	52
รูปที่ 3.7 โครมาโตแกรมของ MT.....	53
รูปที่ 3.8 โครมาโตแกรมของกรดแทนนิก.....	55
รูปที่ 3.9 สเปกตรัม IR ของ MT.....	59
รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	61
รูปที่ 4.2 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอล.....	62
รูปที่ 4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจน.....	63

	หน้า
รูปที่ 4.4 การจำแนกไอโซเทอร์มการดูดซับก๊าซตาม IUPAC.....	64
รูปที่ 4.5 การจำแนกชนิดของ Hysteresis Loop ตาม IUPAC.....	65
รูปที่ 4.6 การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) (BJH).....	65
รูปที่ 4.7 สเปกตรัม IR.....	68
รูปที่ 4.8 ปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ของ A-SBA-15 และ M-SBA-15.....	70
รูปที่ 4.9 ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ.....	71
รูปที่ 4.10 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	74
รูปที่ 4.11 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นสูง.....	77
รูปที่ 4.12 ไอโซเทอร์มการดูดซับ MT (ต่อหน่วยน้ำหนัก 1 กรัม) บนตัวกลางดูดซับชนิด ต่างๆ.....	80
รูปที่ 4.13 ไอโซเทอร์มการดูดซับ MT (ต่อหน่วยพื้นที่ 1 ตารางเมตร) บนตัวกลางดูดซับชนิด ต่างๆ.....	81
รูปที่ 4.14 การเกิดพันธะไฮโดรเจน.....	82
รูปที่ 4.15 การเปรียบเทียบความเหมาะสมของแบบจำลองการดูดซับแลงเมียร์ ฟรุนดลิช ซีปส์และเรดดลิช-ปีเตอร์สัน จากโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.0.....	84
รูปที่ 4.16 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	88
รูปที่ 4.17 สภาพพื้นผิวของ SBA-15 ที่พีเอช 5 และการเกิดพันธะไฮโดรเจน.....	90
รูปที่ 4.18 สภาพพื้นผิวของ SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9.....	90
รูปที่ 4.19 สภาพพื้นผิวของ A-SBA-15 ที่พีเอช 5.....	91
รูปที่ 4.20 สภาพพื้นผิวของ M-SBA-15 ที่พีเอช 5.....	92
รูปที่ 4.21 สภาพพื้นผิวของ M-SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9.....	92
รูปที่ 4.22 สภาพพื้นผิวของ O-SBA-15 ที่พีเอช 5.....	93
รูปที่ 4.23 สภาพพื้นผิวของ O-SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9.....	93
รูปที่ 4.24 สภาพพื้นผิวของ P-SBA-15 ที่พีเอช 5.....	94
รูปที่ 4.25 สภาพพื้นผิวของ P-SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9.....	94
รูปที่ 4.26 สเปกตรัม IR ในเฮกเซน.....	96
รูปที่ 4.27 โครงสร้างของกรดแทนนิก.....	97

	หน้า
รูปที่ 4.28 ความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ.....	98
รูปที่ 4.29 ความสามารถในการดูดซับของ a) MT ในสารละลายผสม b) MT ในสารละลาย เดี่ยว c) กรดแทนนิกในสารละลายเดี่ยว.....	99
รูปที่ 4.30 ผลของกรดแทนนิกต่อการดูดซับ MT.....	100
รูปที่ 4.31 แสดงกลไกการดูดซับบน SBA-15.....	102
รูปที่ 4.32 แสดงกลไกการดูดซับบน A-SBA-15.....	102
รูปที่ 4.33 แสดงกลไกการดูดซับบน M-SBA-15.....	103
รูปที่ 4.34 แสดงกลไกการดูดซับบน O-SBA-15.....	104
รูปที่ 4.35 แสดงกลไกการดูดซับบน P-SBA-15.....	105

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในประเทศไทยนิยมเลี้ยงปลานิลเป็นจำนวนมาก เนื่องจากเป็นปลาที่นิยมบริโภค โดยทั่วไป ตลาดมีความต้องการสูง มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ ปลานิลมีคุณสมบัติเฉพาะตัวคือ เลี้ยงง่าย โตเร็ว ทนต่อโรค วางไข่ได้ตลอดปี เป็นปลาที่สามารถปรับตัวตามสภาพแวดล้อมได้เป็นอย่างดี ปัจจุบันมีการใช้ฮอร์โมนเพื่อกระตุ้นให้ปลานิลเป็นเพศผู้ล้วน เนื่องจากปลานิลเพศผู้มีการเจริญเติบโตเป็นสองเท่า และมีขนาดตัวที่ใหญ่กว่าปลานิลเพศเมีย (Green และคณะ, 1997) เมื่อปลานิลเพศเมียออกไข่แล้วจะหยุดการเจริญเติบโต ทำให้ขนาดและน้ำหนักตัวลดลง

17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (17 α -methyltestosterone) หรือ MT เป็นฮอร์โมนที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเพาะเลี้ยงสัตว์น้ำ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมการเพาะเลี้ยงปลานิล เพื่อกระตุ้นให้ปลาเป็นเพศผู้ล้วน วิธีการกระตุ้นด้วยฮอร์โมนทำโดยการผสมฮอร์โมน 60 มิลลิกรัม กับอาหารเลี้ยงลูกปลา 1 กิโลกรัม ให้อาหารลูกปลาเป็นเวลา 21 วัน หรือการนำลูกปลาที่ฟักเป็นตัวแล้วลงไปอนุบาลในบ่อเพาะเลี้ยงที่มีฮอร์โมนผสมในน้ำ 1800 ไมโครกรัมต่อลิตร อาหารที่มากเกินไปสำหรับลูกปลา ทำให้เกิดการตกค้างและเกิดการสะสมในตะกอนก้นบ่อเพาะเลี้ยงปลา เมื่อเกิดการทำความสะอาดบ่อเพาะเลี้ยง หรือปล่อยน้ำในบ่อเพาะเลี้ยงลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ฮอร์โมนที่สะสมอยู่จึงถูกชะลงไปด้วย ทำให้เกิดการปนเปื้อนฮอร์โมนในแหล่งน้ำ และเมื่อแหล่งน้ำมีการเปลี่ยนแปลง เช่น ฟ้าผ่าของน้ำเปลี่ยน ฮอร์โมนที่สะสมอยู่ในตะกอนอาจเกิดการหลุดออกมา และส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยในแหล่งน้ำได้ ฮอร์โมน MT เป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ ทำให้เกิดเนื้องอกในตับ นอกจากนี้ยังมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กในแหล่งน้ำและปลา แม้ว่าฮอร์โมนจะมีความเข้มข้นต่ำ พบว่าเกิดความผิดปกติกับปลาทะเลออกลูกเป็นตัวชนิดหนึ่ง (*Zoarcetes viviparous*) เมื่อปลาสัมผัสกับฮอร์โมนในปริมาณ 10-500 นาโนกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 10 วันพบว่าปลามีการแสดงลักษณะของเพศเมียลดลง (Korsgaard, 2006) มีงานวิจัยอื่นๆ ได้แสดงผลกระทบของฮอร์โมนนี้พบว่ามีผลกระทบต่อความอดทนของไข่ปลา medaka ทำให้ปริมาณไข่ปลาลดลง เมื่อปลา medaka สัมผัสกับฮอร์โมนในปริมาณ 46 นาโนกรัมต่อลิตร (Kang และคณะ, 2008) นอกจากนี้ยังมีผลทำให้อัตราการวางไข่ของนกญี่ปุ่นเพศเมียลดลง (*Cotumix cotumix*

japonica) และนกญี่ปุ่นเพศผู้มีจำนวนลดลงด้วย เมื่อสัมผัสกับฮอร์โมนในปริมาณ 50-110 ไมโครกรัมต่อลิตร เป็นเวลา 3 สัปดาห์ (Selzsam และคณะ, 2005)

จากการศึกษาระดับของฮอร์โมน 17 alpha methyltestosterone ที่ตกค้างในการผลิตลูกปลานิลแปลงเพศระบบน้ำหมุนเวียน พบว่าวิธีการกระตุ้นด้วยฮอร์โมนทำโดยการผสมฮอร์โมน 40 มิลลิกรัมกับอาหารเลี้ยงลูกปลา 1 กิโลกรัม ทำให้เกิดการตกค้างของฮอร์โมนในน้ำที่ใช้อนุบาลลูกปลา 0.072 ± 0.001 นาโนกรัมต่อมิลลิเมตร หรือ 72 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อลูกปลาอายุ 21 วัน ปริมาณฮอร์โมน MT ที่ตกค้างจะเพิ่มขึ้นเป็น 0.374 ± 0.001 นาโนกรัมต่อมิลลิเมตร หรือ 374 มิลลิกรัมต่อลิตร (ธงชัย และคณะ, 2556)

ฮอร์โมน MT สามารถย่อยสลายได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนและการออกฤทธิ์ของฮอร์โมนได้หมดไปด้วยไม่เหลือตกค้างในสิ่งแวดล้อม แต่สำหรับการย่อยสลาย MT ภายใต้สภาวะที่มีเหล็กหรือไนเตรทเป็นตัวรีดิวซ์ และในสภาวะไร้อากาศนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง และเป็นไปได้ว่า MT จะสะสมอยู่ในตะกอนดินตกค้างในสิ่งแวดล้อม (Homklin และคณะ, 2011)

จากการศึกษาการดูดซับ MT ในดินและตะกอนดิน พบว่า MT นั้นมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับในดินและในตะกอนดินมากกว่าละลายอยู่ในน้ำ เนื่องจากมีค่า $\log K_{oc}$ สูงมีคาร์บอนอินทรีย์สูง โดยส่วนที่ไม่ชอบน้ำเป็นกลไกหลักในการดูดซับในตะกอนดิน (Lee และคณะ, 2003)

กระบวนการบำบัด MT ที่ผ่านมามีทั้งการบำบัดทางชีวภาพ การบำบัดทางเคมีและการดูดซับ ตัวกลางดูดซับที่นิยมใช้ทั่วไปในกระบวนการดูดซับคือถ่านกัมมันต์ เนื่องจากราคาถูกและมีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ที่หลากหลาย แต่มีข้อด้อยคือการเลือกกำจัดสารอินทรีย์เพียงบางชนิดที่เป็นเป้าหมายนั้นทำได้ยาก เพราะถ่านกัมมันต์จะดูดซับเอาสารอินทรีย์อื่นที่ไม่ใช่สารเป้าหมายเข้าไปด้วย งานวิจัยนี้จึงสนใจนำตัวกลางดูดซับซิลิเกตมาใช้ในการดูดซับ MT เพื่อยับยั้งการแพร่กระจายของ MT ออกสู่สิ่งแวดล้อม ตัวกลางดูดซับซิลิเกตเป็นอีกตัวกลางดูดซับหนึ่ง ที่นิยมนำมาใช้ในการบำบัดน้ำ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นเอกรูป สามารถปรับปรุงพื้นผิวให้เหมาะสมกับสารเป้าหมายได้ เป็นตัวกลางดูดซับที่สามารถสังเคราะห์ได้ เป้าหมายการนำไปใช้คือนำไปดูดซับฮอร์โมนก่อนการทิ้งน้ำของระบบเพาะเลี้ยงปลา โดยจะทำการปรับปรุงพื้นผิวของตัวกลางดูดซับด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ซึ่งคุณสมบัติของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับนั้นส่งผลต่อสมบัติการคัดเลือกและอัตราการดูดซับมลสารเป้าหมาย ในงานวิจัยจะทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ ศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับต่อการดูดซับฮอร์โมน MT ศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมการดูดซับ รวมถึงปรากฏการณ์การดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับฮอร์โมน MT ศึกษา

ความสามารถในการคัดเลือกการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนกับสารอินทรีย์ธรรมชาติของตัวกลางดูดซับ และประเมินความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ตัวกลางดูดซับอินทรีย์ในการป้องกันการแพร่สู่สิ่งแวดล้อมจากอุตสาหกรรมการเลี้ยงปลา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันด้วยหมู่ phenyltrimethoxy, triethoxyoctyl, 3-aminopropyltriethoxy และ 3-mercaptopropyltriethoxy

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับต่อการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนบนพื้นที่ผิวตัวกลางชนิดต่างๆ

1.2.4 เพื่อศึกษาความสามารถในการคัดเลือกการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนของหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆบนตัวกลางดูดซับ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ทำการวิจัยที่ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.3.2 สังเคราะห์และวิเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีไซพอร์ัสซิลิเกตชนิด Santa Brabara Acid-15 (SBA-15) และทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยการการต่อติดหมู่ฟังก์ชันด้วย หมู่ phenyltrimethoxy, triethoxyoctyl, 3-aminopropyltriethoxy และ 3-mercaptopropyltriethoxy

1.3.3 ศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน โดยการทดลองแบบทีละเท็ดด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

1.3.4 ศึกษาผลของพีเอช 5, 7 และ 9 ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

1.3.5 ศึกษาสมบัติการคัดเลือกมลสารของหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นที่ผิวโดยใช้สารอินทรีย์ธรรมชาติในการเปรียบเทียบได้แก่ กรดแทนนิก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถอธิบายกลไกและปรากฏการณ์การดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน ของหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆบนตัวกลางดูดซับ

1.4.2 พัฒนาตัวกลางดูดซับอนินทรีย์และป้องกันการแพร่ของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรนออกสู่สิ่งแวดล้อมจากอุตสาหกรรมการเลี้ยงปลาน้ำจืด

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปลานิล (Nile tilapia)

ปลานิลถูกนำเข้ามาในประเทศไทยครั้งแรกเมื่อวันที่ 25 มีนาคม พ.ศ. 2508 พระจักรพรรดิอากิฮิโตะ เมื่อครั้งดำรงพระอิสริยยศมกุฎราชกุมารแห่งประเทศญี่ปุ่น ทรงจัดส่งปลานิลจำนวน 50 ตัวมาทูลเกล้าฯ ถวายแด่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวฯ โดยปล่อยลงเลี้ยงในบ่อดินบริเวณสวนจิตรลดา พระราชวังดุสิต ต่อจากนั้นทรงพระกรุณาโปรดเกล้าฯ มอบหมายให้กรมประมงจัดส่งเจ้าหน้าที่วิชาการตรวจสอบการเจริญเติบโตเป็นประจำทุกเดือน และได้มีพระราชประสงค์ให้แพร่ขยายพันธุ์ปลานิลเพื่อเป็นประโยชน์แก่พสกนิกรของพระองค์สืบต่อไป (กรมประมง, 2555 : ออนไลน์)

ปลานิลเป็นปลาน้ำจืดอยู่ในอันดับ Cichlidae الجنس *Oreochromis* และสปีชีส์ *Oreochromis niloticus* ชื่อสามัญคือ Nile tilapia ชื่อวิทยาศาสตร์คือ *Oreochromis niloticus* เกษตรกรผู้เลี้ยงปลาจำนวนมากในประเทศไทยนิยมเลี้ยงปลานิล เนื่องจาก ตลาดมีความต้องการสูง มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ ปลานิลมีคุณสมบัติเฉพาะตัวคือ เลี้ยงง่าย โตเร็ว ทนต่อโรค วางไข่ได้ตลอดปี เป็นปลาที่สามารถปรับตัวตามสภาพแวดล้อมได้เป็นอย่างดีมากกว่าปลาชนิดอื่น เช่น มีออกซิเจนละลายน้ำน้อย มีความเค็มสูง น้ำมีอุณหภูมิสูง และมีความเข้มข้นแอมโมเนียสูง เป็นต้น (Macintosh และคณะ, 1995; Green และคณะ, 1997; Popma และคณะ, 1999) บ่อที่ใช้เลี้ยงปลานิลในประเทศไทยมี 3 แบบ คือ บ่อคอนกรีต บ่อดิน และเลี้ยงในกระชัง อย่างไรก็ตามปลานิลเป็นปลาที่ผสมพันธุ์วางไข่ได้เองในบ่อเลี้ยงและแพร่พันธุ์อย่างรวดเร็ว จึงมักประสบปัญหามีปลามากขึ้นจนปลาแน่นบ่อ ส่งผลให้ปลาที่เลี้ยงไม่เจริญเติบโต จำหน่ายไม่ได้ราคา ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ จึงเป็นแรงกระตุ้นสำคัญให้เกิดวิธีผลิตปลานิลเพศผู้ล้วน เนื่องจากปลานิลเพศผู้ตัวโตกว่าเพศเมีย ไม่ต้องเสียพลังงานในการวางไข่และเลี้ยงลูกปลา (กรมประมง, 2555 : ออนไลน์)

2.2 การแปลงเพศปลานิลโดยใช้ฮอร์โมน 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT)

วิธีการแปลงเพศปลานิลมี 4 วิธี ได้แก่ การตัดเพศ การผสมข้ามพันธุ์ การผลิตโดยการให้เทคโนโลยีชีวภาพ และการกระตุ้นด้วยฮอร์โมนให้ปลาเป็นเพศผู้ล้วน วิธีการแปลงเพศปลานิลโดยการใช้ฮอร์โมนเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมมากที่สุด เพราะสะดวกและสามารถดัดแปลงระบบการผลิตที่มีอยู่เดิมมาใช้ในระบบการผลิตปลานิลแปลงเพศโดยการใช้ฮอร์โมนได้เป็นอย่างดี ระบบการจัดการพ่อแม่พันธุ์ไม่ยุ่งยาก และเปอร์เซ็นต์การแปลงเพศอยู่ในระดับสูง MT เป็นสาร anabolic steroid ฮอร์โมนเพศชายที่ใช้ในการกระตุ้นให้ปลาเป็นเพศผู้ล้วน วิธีการกระตุ้นด้วยฮอร์โมนให้ปลาเป็นเพศผู้ล้วนมี 2 วิธีคือ วิธีแรกทำโดยการผสมฮอร์โมน MT 60 มิลลิกรัมกับอาหารเลี้ยงลูกปลา 1 กิโลกรัม ให้อาหารลูกปลาทันทีที่ถุงไข่แดงของลูกปลายุบ ปริมาณอาหารที่ให้ขึ้นกับอายุของลูกปลา ในสัปดาห์แรกให้ประมาณ 30% ของน้ำหนักตัวของลูกปลา ในสัปดาห์ที่ 2 และ 3 ลดปริมาณอาหารให้เหลือประมาณ 20% และ 15% ตามลำดับ วิธีนี้มีเปอร์เซ็นต์การแปลงเพศ 86-100% สำหรับวิธีที่สองคือ การนำลูกปลาที่ฟักเป็นตัวแล้ว 14 วัน ลงไปอนุบาลในบ่อเพาะเลี้ยงที่มีฮอร์โมน MT ผสมในน้ำ 1800 ไมโครกรัมต่อลิตรเป็นเวลา 48 ชั่วโมง วิธีนี้มีเปอร์เซ็นต์การแปลงเพศ 90% (Gustavo และคณะ, 2003) แม้ว่าการแปลงเพศปลานิลจะเป็นประโยชน์ทางเศรษฐกิจของเกษตรกรผู้เลี้ยงปลา แต่ MT ที่ปล่อยออกสู่แหล่งน้ำจากสาเหตุการทำความสะดวกบ่อเพาะเลี้ยง หรือการระบายน้ำออกนั้น มีผลกระทบต่อมนุษย์และสัตว์

2.3 คุณสมบัติของน้ำในบ่อเพาะเลี้ยง

อุณหภูมิของน้ำมีค่าอยู่ระหว่าง 19.0-28.0 องศาเซลเซียส ปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ อยู่ระหว่าง 7.0-11.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าพีเอชอยู่ระหว่าง 7.43-8.74 ความกระด้างอยู่ระหว่าง 50-86 มิลลิกรัมต่อลิตร ของ CaCO_3 ความเป็นด่างอยู่ระหว่าง 55-83 มิลลิกรัมต่อลิตร ของ CaCO_3 ปริมาณแอมโมเนีย (NH_3) อยู่ระหว่าง 0-1.5 มิลลิกรัมต่อลิตร (ธงชัย, 2554)

2.4 ฮอรัโมน

2.4.1 อะนาบอลิกแอนโดรเจนิคสเตียรอยด์ (Anabolic androgenic steroids)

อะนาบอลิกแอนโดรเจนิคสเตียรอยด์อยู่ในกลุ่มสเตียรอยด์ซึ่งสามารถกระตุ้น androgen receptors เพื่อเพิ่มการสร้างกระดูกและกล้ามเนื้อ สเตียรอยด์นั้นเป็นไขมันชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างเป็นคาร์บอนประกอบด้วยวง 4 วง สเตียรอยด์ทุกชนิดสังเคราะห์โดยใช้คอเรสเตอรอล หรืออะซีติลโคเอ (Stryer, 1996) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยสเตียรอยด์แต่ละชนิดจะแตกต่างกันไปตามหมู่ฟังก์ชันที่ติดบนวงเบนซีน

อะนาบอลิกสเตียรอยด์มีทั้งที่เป็นสเตียรอยด์ธรรมชาติและสเตียรอยด์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ ตัวอย่างของสเตียรอยด์ธรรมชาติคือ เทสโทสเตอโรน (Testosterone) และแอนโดรสตีโนไดโอน (Androstenedione) ตัวอย่างของสเตียรอยด์สังเคราะห์คือ เมทิลเทสโทสเตอโรน (Methyltestosterone) และ 17-เบต้า-เทรนโบลอน (17-trenbolone) (Bauer, 2002) เทสโทสเตอโรน และเมทิลเทสโทสเตอโรน เป็นฮอรัโมนเพศชายที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจเมทิลเทสโทสเตอโรน

2.4.2 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (17 α -methyltestosterone) หรือ MT

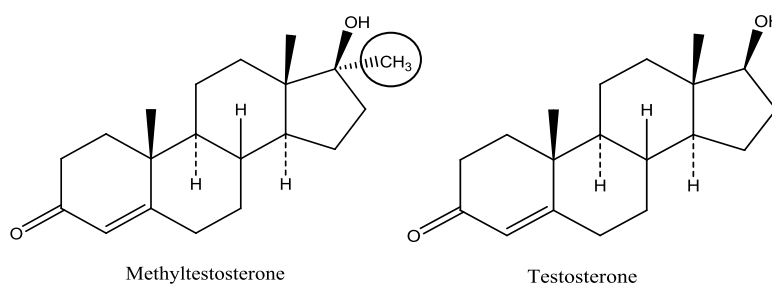
MT เป็นสารอะนาบอลิกสเตียรอยด์เป็นฮอรัโมนเพศชาย เป็นอนุพันธ์สังเคราะห์ของเทสโทสเตอโรน มีหมู่เมทิลอยู่บนคาร์บอนตำแหน่งแอลฟา 17 (C-17- α position) ของโมเลกุลเทสโทสเตอโรนถูกทำลาย และย่อยสลายได้ในตับ มีเพียง 5-10% เท่านั้นที่เข้าสู่กระแสเลือด ส่วน MT ไม่สามารถทำลายหรือย่อยสลายได้ที่ตับจึงสามารถผ่านเข้าไปในตับและมีส่งผลกระทบต่อตับ

MT เป็นฮอรัโมนเพศชาย ใช้รักษาความผิดปกติของร่างกายในกรณีผู้ชายที่ร่างกายสร้างฮอรัโมนเพศน้อยลง ขาดฮอรัโมนเทสโทสเตอโรน ใช้ในสตรีเพื่อรักษามะเร็งเต้านม อาการปวดเต้านมเนื่องจากการตั้งครวร์ และใช้ร่วมกับฮอรัโมนเอสโตรเจนเพื่อรักษาอาการต่างๆของสตรีวัยทอง (Murad และคณะ, 1985)

2.4.3 โครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

1) โครงสร้างของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

ชื่อทางเคมีของ MT คือ 17เบตา-ไฮดรอกซี-17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน คำพ้อง คือ methyltestosteronum ชื่อทางการค้าของ MT คือ Android® และ Virilon® โครงสร้างของ MT ประกอบด้วยวงแหวนสเตียรอยด์ 3 วงและวง 5 เหลี่ยม 1 วง ดังรูปที่ 2.1 โครงสร้างของ MT คล้ายกับโครงสร้างของเทสโทสเตอโรน แต่มีความแตกต่างกันตรงที่ MT มีหมู่เมธิลอยู่บนคาร์บอนตำแหน่งแอลฟา 17 (C-17- α position) ของโมเลกุล



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (Limpiyakorn และคณะ, 2009)

2) สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

สมบัติทางกายภาพและเคมีของ MT แสดงดังตารางที่ 2.1 มีค่าการละลายน้ำ 3.39 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ 25 องศาเซลเซียส และค่า $\log K_{ow}$ มีค่าประมาณ 3.36 แสดงว่า MT มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับในดินหรือดินตะกอนมากกว่าละลายอยู่ในน้ำ

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (ChemIDplus Lite, 2008 อ้างถึงใน Limpiyakorn และคณะ, 2009)

Hormone	Acronym	Structure	*Mw	*S (mg/l)	*log K_{ow}	pKa	Half-life (hr)	*VP (mmHg)	* K_H (atm.m ³ /mole)
Estrone	E1	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270.4	30	3.13	10.3-10.8	19	1.42x10 ⁻⁷	3.8x10 ⁻¹⁰

Hormone	Acronym	Structure	*Mw	*S (mg/l)	*log K _{ow}	pKa	Half- life (hr)	*VP (mmHg)	*K _H (atm.m ³ /mole)
17β-estradiol	17β-E2 or E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.4	3.6	4.01	10.5- 10.7	13	1.26x10 ⁻⁸	3.64x10 ⁻¹¹
17α-estradiol	17α-E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.4	3.9	3.94	NA	NA	NA	NA
Estriol	E3	C ₁₈ H ₂₃ O ₃	288.4	441	2.45	10.4	NA	1.07x10 ⁻¹⁰	1.33x10 ⁻¹²
Ethinyl estradiol	EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.4	11.3	3.67	NA	36	2.67x10 ⁻⁹	7.94x10 ⁻¹²
Testosterone	-	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	288.4	23.4	3.32	NA	2-4	2.23x10 ⁻⁹	3.53x10 ⁻⁹
Methyltestosterone	MT	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	302.45	3.4	3.36	NA	NA	1.85x10 ⁻⁸	4.68x10 ⁻¹²

*Mw คือ น้ำหนักโมเลกุล, S คือ ค่าการละลายน้ำ, log K_{ow} คือ การละลายในแอลกอฮอล์, VP คือ ความดันไอ K_H คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

โดย ค่า pKa ของ -OH ≈ 10 (ค่า pKa ของเมธิลเทสโทสเตอโรนนั้นไม่ปรากฏ)

2.4.4 พิษวิทยาของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน

พิษเฉียบพลันโดยการรับเข้าทางปากของหนู (rat) มีค่า LD50 เท่ากับ 2.500 mg/kg สาร MT เข้าสู่ร่างกายได้หลายทางคือ ทางหายใจ อาจเกิดการระคายเคืองระบบหายใจ ทางการกิน อาจเป็นอันตรายถ้ากลืนเข้าไป ทางผิวหนัง อาจเกิดการระคายเคืองผิวหนัง และทางตา อาจเกิดการระคายเคืองตาได้ การจัดอัตราเสี่ยงในการก่อมะเร็งพบว่า MT จัดเป็นสารก่อมะเร็งในกลุ่ม 1B เป็นไปได้ที่จะก่อมะเร็งในมนุษย์ ซึ่งจัดโดย IARC, OSHA, ACGIH, NTP หรือ EPA จากการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยใช้สัตว์ทดลองพบว่า หากได้รับ MT มากเกินไป จะเป็นอันตรายต่อตัวอ่อนในครรภ์ทำให้เกิดการพิการแต่กำเนิด (GENERIC EU MSDS, 2006 : online)

ตารางที่ 2.2 การจำแนกกลุ่มสารที่อาจเป็นสารก่อมะเร็ง (IARC, 2006 : online)

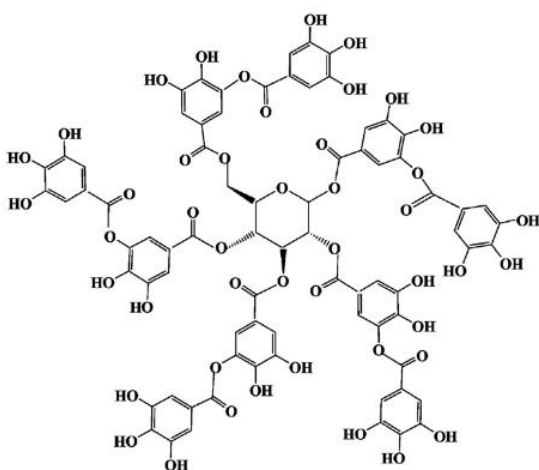
กลุ่ม A	ก่อมะเร็งในมนุษย์
กลุ่ม B	เป็นไปได้ที่จะก่อมะเร็งในมนุษย์
กลุ่ม C	อาจจะก่อมะเร็งในมนุษย์
กลุ่ม D	ยังจำแนกไม่ได้ว่าเป็นสารก่อมะเร็ง
กลุ่ม E	ไม่ก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์

2.5 สารอินทรีย์ธรรมชาติ (Natural Organic Matter; NOM) (Hongswat, 2012)

สารอินทรีย์ธรรมชาติ (NOM) เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการย่อยสลายซากพืชหรือซากสัตว์ มีโครงสร้างทางเคมีที่ซับซ้อน มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สารอินทรีย์ธรรมชาติสามารถแบ่งได้เป็น สารอินทรีย์ธรรมชาติที่ละลายน้ำได้และสารอินทรีย์ธรรมชาติที่ไม่ละลายน้ำ โครงสร้างของ สารอินทรีย์ธรรมชาติประกอบด้วยพอลิอะโรมาติกคาร์บอน เป็นวงอะโรมาติกหลายวงต่อกัน และมีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่ฟีนอลิกซึ่งคอนจูเกตกับพันธะคู่ในโมเลกุล เนื่องจากสารอินทรีย์ธรรมชาติมี โครงสร้างที่ซับซ้อนดังนั้นจึงมีโอกาสที่จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารอินทรีย์ธรรมชาติ ตัวกลางดูดซับ และสารอินทรีย์ชนิดอื่นได้

2.5.1 กรดแทนนิก (Tannic acid หรือ Tannin)

กรดแทนนิกหรือแทนนิน เป็นสารอินทรีย์ธรรมชาติที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่และมี โครงสร้างที่ซับซ้อน สูตรโมเลกุลคือ $C_{76}H_{52}O_{46}$ มวลโมเลกุล (MW) เท่ากับ 1700 กรัมต่อโมล มีค่า การละลายน้ำเท่ากับ 2850 กรัมต่อลิตร ค่า pKa เท่ากับ 3.5 กรดแทนนิกเป็นสารที่ทำให้เกิดรส ฝาดอาจเกิดปัญหาถ้าหากเกิดการปนเปื้อนในน้ำดื่ม นอกจากนี้ยังทำให้เกิดปัญหาด้านสุขภาพ จากสารตกค้างจากการฆ่าเชื้อโรคในน้ำดิบที่มีสารอินทรีย์ธรรมชาติปนเปื้อน จากการเติมคลอรีน ในระบบการผลิตน้ำประปา ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็ง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกรดแทนนิก (Yi และคณะ, 2011)


2.6 มีโซพอร์สซิลิเกต

2.6.1 ประเภทและโครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิเกต (ซุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

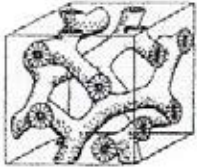
โครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิเกตสามารถแยกประเภทได้โดยโครงสร้างผลึก รูปร่าง และขนาดของรูพรุน องค์ประกอบของโครงสร้างและการก่อตัว รูปที่ 2.2 แสดงประเภทและลักษณะของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ โครงสร้างผลึกแบ่งได้เป็น ทรงหกเหลี่ยม ทรงลูกบาศก์ เป็นแผ่น และอื่นๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคมีและสภาวะในการสังเคราะห์

Crystalline Structures	Hexagonal Cubic Laminar Irregularity Structure
Poresize	1.5~10 nm, 3~7 nm, 5~30 nm 0.4~1.5 nm
Composition of structures	SiO ₂ , SiO ₂ -MO _n (M = Al, Ti, V, B, Mn, Fe, Ga, Zr) Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , SnO ₂ , HfO ₂ , AlPO ₄
Formation	Powder, Partical, sphere, etc.

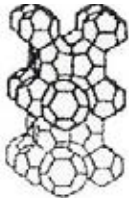
a) Hexagonal



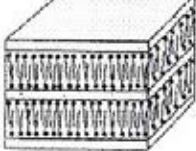
b) cubic




c) laminar



c) laminar



d) irregularity structure



a) Hexagonal

b) cubic

c) laminar

d) irregularity structure

รูปที่ 2.3 ประเภทและลักษณะของมีโซพอร์สชนิดต่างๆ

(Takeicho, 1999 อ้างถึงใน Punyapalakul และ Takizawa, 2004)

2.6.2 ตัวกลางดูดซับ SBA-15 (Imperor-Clerc และคณะ, 2000; Katiyar และคณะ, 2006)

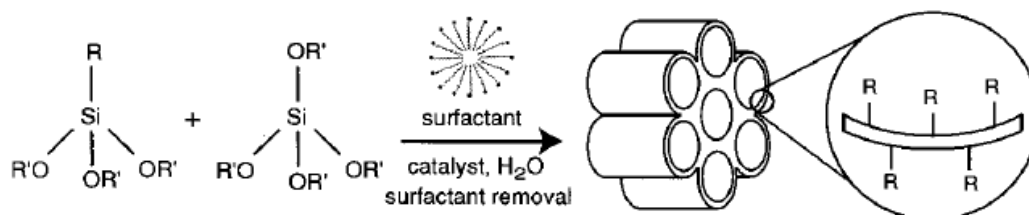
SBA-15 เป็นตัวกลางสังเคราะห์ที่มีไซพอร์สซิลิเกต สังเคราะห์จากไตรบิล็อกโคพอลิเมอร์ ลักษณะโครงสร้างของ SBA-15 เป็นทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal) เป็นสารประกอบซิลิเกตที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นมีไซพอร์อย่างเป็นระเบียบ โดยมีขนาดรูพรุน 3-30 นาโนเมตร คุณลักษณะเฉพาะของ SBA-15 คือ มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนขนาดใหญ่ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีความยาวและเป็นระเบียบ ผนังรูพรุนหนา ทนความร้อนสูง มีความเป็นเอกกรูปร่าง หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเป็นหมู่ซิลานอล สามารถปรับปรุงพื้นผิวให้มีความเหมาะสมกับสารเป้าหมายที่ต้องการได้

2.6.3 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน (ชุตินา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

การปรับปรุงพื้นผิวของเฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับมลสารที่ต้องการได้มากขึ้น หรือจำเพาะเจาะจงมากขึ้น โดยทั่วไปการต่อติดหมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นสารอินทรีย์จะเข้ากับโครงสร้างไซลอกเซนอนินทรีย์ (Inorganic Siloxane Network) วิธีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันสามารถจำแนกได้ 2 วิธี ได้แก่

1) การต่อติดโดยตรงขณะผลึกก่อตัว (Direct co-condensation method)

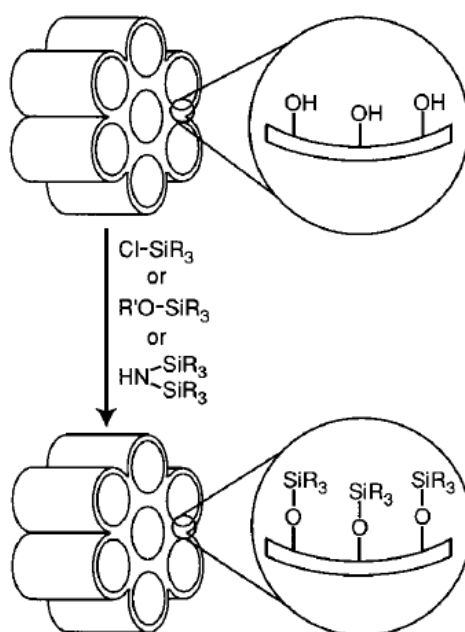
วิธีการ Direct co-condensation method นั้นเป็นการสังเคราะห์มีไซพอร์สซิลิเกตโดยต่อติดหมู่ฟังก์ชันในขณะเดียวกับขั้นตอนผลึกก่อตัว ซึ่งจะเกิดการแลกเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์กับโมเลกุลของสารประกอบซิลิกา และเข้าแทนที่ในโครงสร้างสารประกอบซิลิเกต อย่างไรก็ตามการกำจัดสารลดแรงตึงผิวไม่สามารถใช้วิธีเผาด้วยความร้อนสูงได้ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่ทำการต่อติดจะสลายไปด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายแทน เช่น เอทานอล เป็นต้น รูปที่ 2.3



รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน โดยวิธี Direct co-condensation method (Stein และคณะ, 2000)

2) การต่อติดหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting method)

วิธีการ Post-synthesis grafting method นั้นเป็นการต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ต้องการหลังจากการกำจัดสารลดแรงตึงผิวไปแล้วด้วยการเผาที่ความร้อนสูง ซึ่งจะต้องทำการสังเคราะห์ 2 ขั้นตอนแยกจากกัน วิธีนี้จะควบคุมสัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันในกรณีที่ต้องการต่อติด 2 หมู่ฟังก์ชันหรือมากกว่าได้ยาก และปริมาณความหนาแน่นของหมู่ฟังก์ชันที่ต่อติดจะมีน้อยกว่ากรณีใช้วิธีต่อติดแบบ Direct co-condensation method

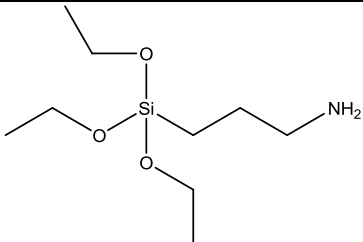
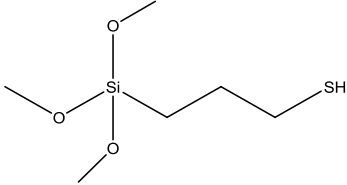
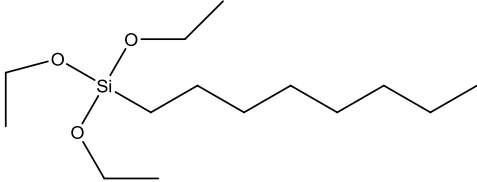
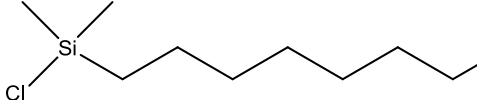
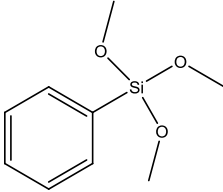
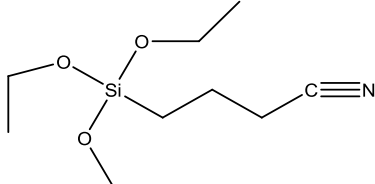


รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีไซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันโดยวิธี Post-synthesis grafting method (Stein และคณะ, 2000)

ในงานวิจัยนี้ใช้การต่อติดหมู่ฟังก์ชันด้วยวิธีการต่อติดหลังจากกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting method) เนื่องจากต้องการรักษาโครงสร้างหลักของตัวกลางดูดซับ และศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับมลสาร

หมู่ฟังก์ชันที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นสารอินทรีย์ชนิดออร์แกโนซิลิโคน โดยมีหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะไปแทนที่ไฮดรอกซิลในหมู่ซิลิโคนบนพื้นผิวตัวกลางคูดซับมีโซพอร์สซิลิเกต หมู่ฟังก์ชันที่นิยมใช้ในการต่อติดหมู่ฟังก์ชันแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่นิยมใช้

สารเคมี	โครงสร้าง	หมู่ฟังก์ชัน
3-aminopropyltriethoxysilane		อะมิโน
3-mercaptopropyltriethoxysilane		เมอร์แคปโต
triethoxyoctylsilane		ออกทิล
<i>n</i> -dimethyloctylchlorosilane		ออกทิล
phenyltrimethoxysilane		ฟีนิล
4-triethoxysilylbutyronitrile		ไนไตรล์

2.7 การดูดซับ (Adsorption)

กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่ใช้แยกสารที่ต้องการออกจากสารละลายของเหลวหรือก๊าซ โดยอาศัยหลักการการเคลื่อนย้ายมวลสารของตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) จากวัฏภาคของเหลวหรือก๊าซไปยังวัฏภาคของแข็ง ซึ่งก็คือตัวดูดซับ (Adsorbent) ทำให้เกิดการสะสมของตัวถูกดูดซับบนผิวของตัวกลางดูดซับ ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างมวลสารกับพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับ แรงดึงดูดสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ แรงดึงดูดทางกายภาพ (Physisorption) และแรงดูดซับทางเคมี (Chemisorption) แรงดึงดูดทางกายภาพนั้นจะเป็นแรงค่อนข้างอ่อนระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของมวลสาร และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับ ส่วนแรงทางเคมีนั้นเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของมวลสารและพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ กระบวนการดูดซับนี้จะไม่รวมถึงกระบวนการการตกตะกอนที่พื้นผิว (Surface precipitation process) หรือกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization process) ซึ่งถ้าหากไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่ากลไกที่ทำให้ความเข้มข้นของสารลดลงไปนั้นเกิดจากกระบวนการดูดซับ กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน หรือจากกระบวนการอื่นๆ แล้ว อาจเรียกกระบวนการนี้ว่า sorption process

2.7.1 ลักษณะการดูดซับ

ลักษณะการดูดซับแบ่งเป็น 2 ลักษณะ คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

2.7.1.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

การดูดซับทางกายภาพเป็นการดูดซับที่ค่อนข้างอ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น เป็นการดูดซับระหว่างตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับในสารละลายด้วยแรงทางกายภาพ โมเลกุลของสารจะยึดติดแน่นบนพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวกลางดูดซับ ถ้าตัวกลางดูดซับมีความพรุนสูง ของเหลวหรือก๊าซที่ควบแน่นนั้นจะซึมผ่านเข้าสู่ช่องว่างภายในของตัวกลางดูดซับได้ ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิปกติ แต่เมื่อลดความดันหรือเพิ่มอุณหภูมิของระบบ จะทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง เกิดการผันกลับได้ (reversible interaction) สามารถเกิดการคายซับ (Desorption) ภายใต้อุณหภูมิเดียวกัน

2.7.1.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวกลางดูดซับกับโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ มีพันธะเคมีเป็นแรงในการดูดซับ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมใหม่เป็นสารประกอบใหม่ขึ้นมา โดยมักเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible) พันธะที่เกิดขึ้นจะมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนหรือมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน การดูดซับทางเคมีต้องอาศัยพลังงานกระตุ้น การดูดซับลักษณะนี้อัตราการดูดซับจะขึ้นกับอุณหภูมิ

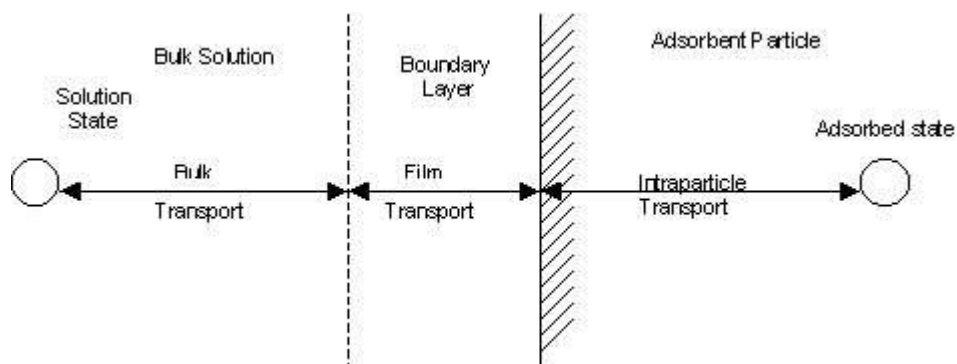
ตารางที่ 2.4 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

ลักษณะ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
1. การแลกเปลี่ยนหรือการใช้อิเล็กตรอน	ไม่มีการแลกเปลี่ยนหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน	มีการแลกเปลี่ยนหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน
2. บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา	ไม่จำกัดบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา โมเลกุลที่ถูกดูดซับสามารถเข้าไปเกาะยังพื้นผิวส่วนใดก็ได้	เลือกเฉพาะบริเวณที่สามารถเกิดพันธะเคมีได้เท่านั้น
3. ความร้อนในการดูดซับ	มีค่าต่ำ มีค่าเท่ากับความร้อนของการกลายเป็นของเหลว	มีค่าเปลี่ยนแปลงตามปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น
4. ลักษณะการดูดซับ	แบบหลายชั้น	แบบชั้นเดียว
5. พลังงานกระตุ้น	ไม่มีพลังงานกระตุ้น	อาศัยพลังงานกระตุ้น

2.7.2 กลไกการดูดซับและอัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of Molecule Transfer) (ซุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุล (Rate of molecule transfer) หรืออัตราการดูดซับมีความสำคัญอย่างมาก อัตราการดูดซับที่รวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น อัตราการดูดซับจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนที่มีความต้านทานในการเคลื่อนย้ายโมเลกุลมากที่สุด ซึ่งขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ ขั้นตอนในการดูดซับหรือการเคลื่อนที่ของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ไปยังตัวกลางดูดซับ (adsorbent) สามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

1. การขนส่งทั้งก้อน (Bulk transfer) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) จะเคลื่อนที่จาก bulk solution ไปยังผิวหน้าของชั้นฟิล์มหรือโมเลกุลที่ล้อมรอบตัวกลางดูดซับ
2. การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นฟิล์มแทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของตัวกลางดูดซับ การขนส่งฟิล์มเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการแพร่ผ่านฟิล์ม (Film diffusion) จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับขั้นตอนหนึ่ง
3. การขนส่งภายในอนุภาค (Interparticle transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกละลายเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของสารดูดซับ (Pore diffusion) และทำให้เกิดการดูดซับขึ้นภายในขั้นตอนนี้จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับเช่นเดียวกัน
4. การดูดซับ (Adsorption) เป็นขั้นตอนสุดท้ายที่โมเลกุลของสารจะถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับนั้น



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเคลื่อนย้ายโมเลกุลของการดูดซับ (มันลิน ตันทุลเวศม์, 2542)

ภายใต้สภาวะการทำงานหนึ่งๆ การขนส่งผ่านชั้นฟิล์ม จัดเป็นขั้นตอนที่จำกัดอัตราการดูดซับ แต่ถ้าหากว่าภายในระบบมีสภาพความปั่นป่วนเพียงพอ ขั้นตอนการขนส่งภายในอนุภาคจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการดูดซับ

2.7.3 แรงที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับ

2.7.3.1 แรงทางกายภาพ (เกษม พลายแก้ว, 2553)

1. แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waal's force)

แรงแวนเดอร์วาลส์เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแบบอ่อนๆ เป็นแรงดึงดูดทางกายภาพระหว่างอะตอมที่อยู่อย่างอิสระหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว โดยอิเล็กตรอนภายในอะตอมหรือโมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่อย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนในแต่ละบริเวณที่อยู่ภายในอะตอมหรือโมเลกุลไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการเสียสมมาตรของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุล จึงเกิดสภาพความเป็นขั้วของโมเลกุลขึ้น และสามารถถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับได้ การดูดซับประเภทนี้มีพลังงานในการดูดซับต่ำ ดังนั้นการคายซับ (Desorption) จึงเกิดขึ้นได้ง่าย ทำให้สามารถฟื้นฟูสภาพของตัวกลางดูดซับได้ง่าย

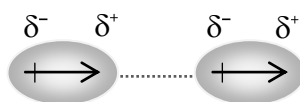
แรงแวนเดอร์วาลส์ประกอบด้วย แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction) แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Dipole-induced dipole interaction) และแรงกระจาย (Dispersion force) หรือแรงลอนดอน (London force)

1.1 แรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction)

แรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีสภาพขั้วกับพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดมีขั้ว เนื่องจากโมเลกุลที่มีสภาพขั้วมีค่าไดโพลแบบถาวร (Permanent dipole) เมื่อโมเลกุลที่มีสภาพขั้วเข้าใกล้กัน ส่วนที่มีสภาพขั้วเป็นบวก (δ^+) จะหันเข้าหาส่วนที่มีสภาพเป็นลบ (δ^-) จึงทำให้มีแรงดึงดูดเกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.6 แรงประเภทนี้เป็นแรงไฟฟ้าสถิตย์สามารถอธิบายได้ด้วยกฎของคูลอมบ์ ขนาดของแรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ขึ้นอยู่กับค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment, μ) กล่าวคือ เมื่อโมเลกุลมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่มาก ก็ยอมทำให้ขนาดแรงขั้วแรงขั้วคู่-ขั้วคู่มากตามไปด้วย โมเมนต์ขั้วคู่หรือไดโพลโมเมนต์ (μ) บอกควมมีขั้วของพันธะในเชิงปริมาณ ซึ่งนิยามว่าเป็นผลคูณของประจุ (Q) และระยะห่างระหว่างประจุ (r) ดังสมการ 2.1

$$\mu = Q \times r \quad 2.1$$

ค่า Q ในสมการที่ 2.1 คือขนาดของประจุโดยไม่คิดเครื่องหมาย ดังนั้น μ จึงมีค่าเป็นบวกเสมอ ค่าไดโพลโมเมนต์มีหน่วยเดอบาย (D) เพื่อให้เกียรติแก่ ปีเตอร์ เดอบาย (Peter Debye) โดยที่ $1 D = 3.336 \times 10^{-30} C m$ เมื่อ C แทน คูลอมบ์และ m แทนเมตร



รูปที่ 2.7 แรงขั้วคู่-ขั้วคู่ (Dipole-dipole interaction) (เกษม พลายนแก้ว, 2553)

1.2 แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำ (Dipole-induced dipole interaction)

แรงขั้วคู่-ขั้วคู่เหนี่ยวนำเป็นแรงที่เกิดจากโมเลกุลที่มีขั้วเหนี่ยวนำให้โมเลกุลอื่นมีขั้วด้วย (Induced dipole) จากนั้นก็จะมีแรงกระทำต่อกันเกิดขึ้น แรงนี้จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความสามารถในการเกิดขั้ว (Polarizability) ของโมเลกุลที่ถูกเหนี่ยวนำนั้น นั่นคือความสามารถที่อิเล็กตรอนบางส่วนจะถูกดึงดูดหรือผลักได้ง่าย ทำให้การกระจายของหมอกอิเล็กตรอนไม่เป็นสมมาตรอีกต่อไป เป็นผลให้บางบริเวณมีความเป็นประจุลบมาก อีกบริเวณจึงกลายเป็นประจุบวก เมื่อเปรียบเทียบกัน โดยทั่วไปอะตอมหรือโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ จะมีความสามารถในการเกิดขั้วสูงกว่าพวกที่มีขนาดเล็ก มักพบแรงประเภทนี้ในตัวกลางดูดซับที่ไม่มีขั้ว ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจรบกวนการดูดซับโดยโมเลกุลของน้ำซึ่งเหนี่ยวนำให้มีขั้วให้กับโมเลกุล

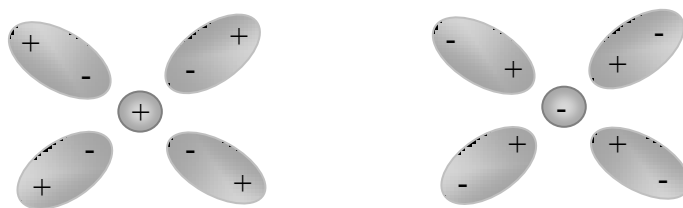
1.3 แรงแผ่กระจาย (Dispersion force) หรือแรงลอนดอน (London force)

แรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอน แรงประเภทนี้เป็นแรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วและพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดไม่มีขั้ว (ความไม่ชอบน้ำสูง) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในอะตอมมีการเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นในบางช่วงเวลากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่บริเวณต่างๆ ในอะตอมอาจมีไม่เท่ากัน ทำให้โมเลกุลเกิดมีสภาพขั้วขึ้นชั่วคราว (Instantaneous dipole) และไดโพล (ขั้วคู่) ที่เกิดขึ้นสามารถไปเหนี่ยวนำให้โมเลกุลถัดไปมีไดโพล (ขั้วคู่) เกิดขึ้นด้วย ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดกันระหว่างโมเลกุลได้ เรียกว่า แรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอน

ค่าของแรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอนขึ้นอยู่กับความสามารถของการเกิดสภาพขั้วของโมเลกุลทั้งคู่ โดยทั่วไปโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะมีอิเล็กตรอนจำนวนมาก ซึ่งอยู่ห่างจากนิวเคลียสมากด้วย ดังนั้นโอกาสที่จะทำให้เกิดสภาพขั้วจึงมีสูงมาก กล่าวอีกนัยหนึ่งคือเมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น (มวลโมเลกุลเพิ่มขึ้น) ทำให้ขนาดของแรงแผ่กระจายมีค่าเพิ่มขึ้น

2. แรงไอออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole interaction)

แรงไอออน-ขั้วคู่ แรงประเภทนี้เกิดระหว่างไอออนบวกหรือไอออนลบกับโมเลกุลมีขั้ว ขนาดของแรงดึงดูดประเภทนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อประจุของไอออนหรือค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (μ) ของโมเลกุลมีขั้วนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น แรงประเภทนี้เป็นแรงไฟฟ้าสถิตย์สามารถอธิบายด้วยกฎของคูลอมบ์ได้เช่นกัน โดยทั่วไปไอออนบวกจะมีขนาดเล็กกว่าไอออนลบ ความหนาแน่นของประจุจึงสูงกว่า ดังนั้นไอออนบวกจะดึงดูดกับขั้วคู่ได้แรงกว่าไอออนลบ มักพบแรงดึงดูดนี้ในกรณีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับที่สูญเสียหรือรับโปรตอน (Protonate หรือ Dissociate) โดยมักจะเปลี่ยนแปลงตามค่าความเป็นกรด-เบส (pH) และอาจเกิดผสมผสานร่วมกับแรงอื่นๆ เช่น แรงพันธะไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแรงคู่ขั้ว – คู่ขั้วชนิดพิเศษ



รูปที่ 2.8 แรงไอออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole interaction) (เกษม พลายแก้ว, 2553)

3. พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond)

พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงคู่ขั้ว – คู่ขั้วชนิดพิเศษ เป็นแรงระหว่างโมเลกุลซึ่งมีค่ามากกว่าแรงขั้วคู่-ขั้วคู่ โดยปกติจะพบในโมเลกุลที่มีไฮโดรเจนสร้างพันธะอยู่กับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (EN) เช่น ฟลูออรีน (EN = 4.0), ออกซิเจน (EN = 3.4), ไนโตรเจน (EN = 3.0) หรือในบางกรณีคลอรีน (EN = 2.85) จะทำให้เกิดพันธะที่มีความมีขั้ว อะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าจะดึงดูดอิเล็กตรอนเข้ามาใกล้อะตอมของตัวเองมากขึ้น ทำให้อะตอมของไฮโดรเจนมีสภาพขั้วเป็นบวกจนเกือบกลายเป็นไฮโดรเจนไอออน ด้วยเหตุนี้อะตอมไฮโดรเจนจึงสามารถดึงดูดกับอะตอมอื่นๆ (ซึ่งมีสภาพขั้วไฟฟ้าลบ) ในโมเลกุลข้างเคียงได้

พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อน อ่อนกว่าพันธะไอออนิกและพันธะโคเวเลนต์มาก แต่พันธะไฮโดรเจนแข็งแรงกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนจะมากขึ้นอยู่กับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (หรือสภาพไฟฟ้าลบ) ของอะตอมที่มาสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมไฮโดรเจน พันธะไฮโดรเจนสามารถเกิดได้ระหว่างโมเลกุลของสารชนิดเดียวกัน เช่น H_2O , NH_3 และ HF เป็นต้น นอกจากนี้พันธะไฮโดรเจนยังสามารถเกิดได้

ระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกันได้ โดยโมเลกุลของสารชนิดหนึ่งต้องมีอะตอมไฮโดรเจน และสารอีกชนิดหนึ่งต้องมีอะตอมของธาตุที่ค่าอิเล็กโตรเนกาวิตีสูงเป็นองค์ประกอบ

2.7.3.2 แรงทางเคมี (chemical force)

แรงทางเคมีเกิดจากการยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนของสารกับตัวกลางดูดซับแล้วเกิดสารประกอบเชิงซ้อนใหม่ขึ้น เช่น การดูดซับระหว่างโลหะทรานซิชันกับหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ที่ผิวของตัวกลางดูดซับ พันธะเคมีหรือแรงเคมีที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวกันระหว่างไอออนของสารกับหมู่ฟังก์ชันของตัวกลางดูดซับ แรงทางเคมีนั้นมีค่ามากกว่าแรงทางกายภาพ ซึ่งมีผลทำให้ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (irreversible)

2.7.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ (ซุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

1. ลักษณะของตัวกลางดูดซับ

พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับและโครงสร้างของรูพรุน มีผลต่อการดูดซับความสามารถในการดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นถ้าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างของรูพรุนของตัวดูดซับก็มีส่วนช่วยในการดูดซับ เพราะถ้าหากขนาดของโมเลกุลไม่สามารถถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนได้ ประสิทธิภาพของการดูดซับก็จะต่ำลง ดังนั้นพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสามารถในการดูดซับด้วย และสำหรับตัวกลางดูดซับที่ไม่มีรูพรุนจะมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นถ้ามีขนาดเล็กลง อัตราการดูดซับจึงเป็นแปรผกผันกับขนาดของตัวกลางดูดซับ

2. ลักษณะของตัวถูกดูดซับ

ลักษณะของตัวถูกดูดซับที่มีผลการดูดซับคือ ความสามารถในการละลายน้ำ ความมีขั้วของโมเลกุล และขนาดโมเลกุล ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสามารถในการละลายน้ำของตัวถูกดูดซับลดลง เนื่องจากในการดูดซับตัวถูกดูดซับจะต้องถูกแยกออกจากตัวทำละลายแล้วไปเกาะที่ผิวของตัวกลางดูดซับ ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวกลางดูดซับด้วย ความมีขั้วของโมเลกุล ความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อสภาพขั้ว (Polarity) เพิ่มขึ้น เพราะเป็นการเพิ่มความสามารถในการละลายของตัวถูกดูดซับ นอกจากนี้ขนาดของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับยังมีผลต่ออัตราการดูดซับอีกด้วย โดยขนาดโมเลกุลของตัวถูกดูดซับจะแปรผกผันกับอัตราการดูดซับ

3. ความปั่นป่วน

ความปั่นป่วนมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ ถ้าน้ำมีความปั่นป่วนต่ำ ฟิล์มน้ำที่ล้อมรอบตัวกลางดูดซับจะหนามาก การเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าไปหาตัวกลางดูดซับจึงเกิดช้า ทำให้ขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ ในทางกลับกันถ้าน้ำมีความปั่นป่วนมากทำให้ความหนาของชั้นฟิล์มบางลง โมเลกุลเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มเข้าหาตัวกลางดูดซับได้เร็ว ดังนั้นขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มจึงไม่เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว ทำให้การแพร่เข้าสู่โพรงเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของการดูดซับ

4. เวลาสัมผัส

เวลาสัมผัสเป็นตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ การบำบัดน้ำเสีย ระยะเวลาสัมผัสที่ใช้จะต้องเหมาะสมที่จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดดีที่สุด ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวกลางดูดซับ ระยะเวลาที่เหมาะสมต้องทำการศึกษาในระดับปฏิบัติการก่อนนำไปใช้งานจริง

5. ค่าพีเอช (pH)

ค่าพีเอชของสารละลายมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ มีผลต่อการแตกตัวของไอออนและการละลายของสารต่างๆ นอกจากนี้ยังทำให้ไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออนสามารถดูดติดผิวได้อย่างแข็งแรง

2.7.5 จลนพลศาสตร์การดูดซับ (Adsorption kinetic)

จลนพลศาสตร์การดูดซับแสดงถึงความสัมพันธ์ของอัตราการดูดซับกับเวลา โดยปกติแล้วอัตราเร็วของการดูดซับจะมีค่ามากในช่วงระยะเริ่มต้นของการดูดซับ และอัตราเร็วจะลดลงอย่างช้า ๆ จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ ซึ่งสมการที่นิยมใช้อธิบายจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ ได้แก่ จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic) และจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic)

1) จลนพลศาสตร์อันดับ 1 เสมือน (Pseudo first order kinetic) มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2.1 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\ln(q_e - q_t)$ และ $\ln(q_e)$ ได้ตามสมการที่ 2.2

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2.1$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 2.2$$

เมื่อ	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	q_t	=	ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	k_1	=	ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ (hr^{-1})

2) จลนพลศาสตร์อันดับ 2 เสมือน (Pseudo second order kinetic) มีรูปแบบของสมการตามสมการที่ 2.3 และสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{t}{q_t}$ และ t ได้ตามสมการที่ 2.4

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad 2.3$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 2.4$$

เมื่อ	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	q_t	=	ความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	t	=	เวลา (hr)
	k_2	=	ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ (hr^{-1})

2.7.6 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption Isotherms) (ชุติมา กัลยาประสิทธิ์, 2551)

ไอโซเทอมของการดูดซับ เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับและความเข้มข้น ณ จุดสมดุล ในสารละลายที่อุณหภูมิคงที่ สมการทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับไอโซเทอมของการดูดซับมีหลายรูปแบบ ซึ่งไอโซเทอมที่นิยมใช้คือ ไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนด์ลิช และไอโซเทอมการดูดซับของชิปส์ ซึ่งในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาสมการไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง แบบแลงเมียร์ แบบฟรุนด์ลิช แบบชิปส์ และแบบเรด ดลิช-ปีเตอร์สัน

ความสามารถในการดูดซับ (q) คำนวณได้จากสมการ 2.5

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad 2.5$$

เมื่อ	C_0	=	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mg/L หรือ $\mu\text{g L}^{-1}$)
	C_e	=	ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล (mg/L หรือ $\mu\text{g L}^{-1}$)
	V	=	ปริมาตรของสารละลาย (L)
	m	=	ปริมาณตัวกลางดูดซับ (g)

1) ไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง (Linear Isotherm)

การดูดซับแบบเส้นตรง เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับและปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล ไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรงนี้ใช้อธิบายถึงการดูดซับในระบบที่มีความเข้มข้นต่ำได้

$$q_e = K_p C_e \quad 2.6$$

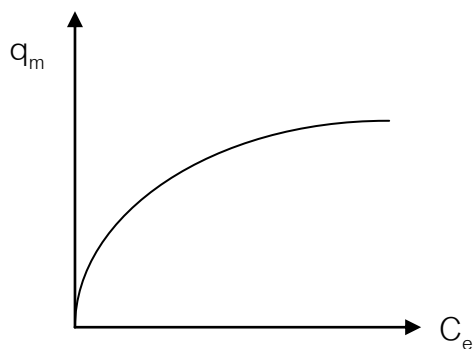
เมื่อ	K_p	=	ค่าคงที่สมดุลแบบเส้นตรง หาได้จากค่าความชันเมื่อเขียนกราฟระหว่าง q_e และ C_e
	C_e	=	ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)

2) ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm)

การดูดซับของแลงเมียร์เป็นพื้นฐานของการดูดซับแบบอื่นๆ ซึ่งมีการสมมติฐานว่า การดูดซับสูงสุดสัมพันธ์กับโมเลกุลตัวถูกละลายที่จัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียวบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับมีพลังงานของการดูดซับคงที่ ไม่มีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกละลายในแนวระนาบพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

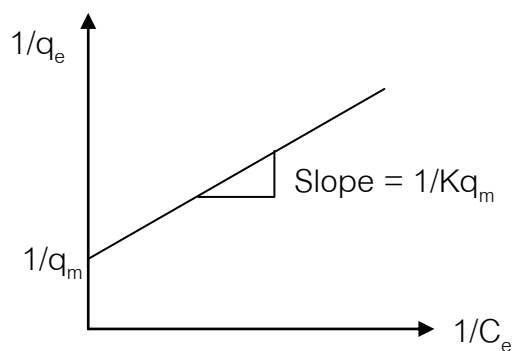
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 2.7$$

- เมื่อ q_e = ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)
 q_m = ความสามารถในการดูดซับสูงสุด ($\mu\text{g g}^{-1}$)
 C_e = ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$)
 K_L = ค่าคงที่การดูดซับของแลงเมียร์



ไอโซเทอมของการดูดซับของแลงเมียร์ สามารถแปลงให้เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า $1/q_e$ และค่า $1/C_e$ ดังสมการ 2.8

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \frac{1}{C_e} \quad 2.8$$



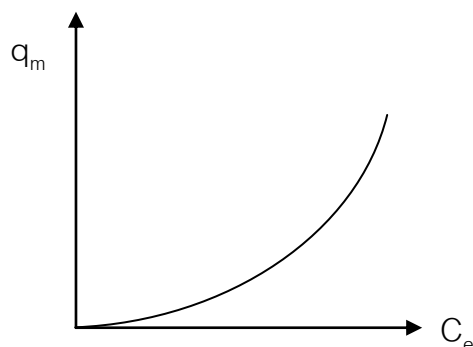
รูปที่ 2.9 ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (ชุตินา, 2551)

3) ไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช (Freundlich Isotherm)

การดูดซับของฟรอนด์ลิชนี้เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับเรียงซ้อนกันหลายชั้น ด้วยพันธะอ่อนๆ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล (q_e) แปรผันตามความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุลยกกำลังค่าคงที่ ($1/n$) ดังสมการ 2.9

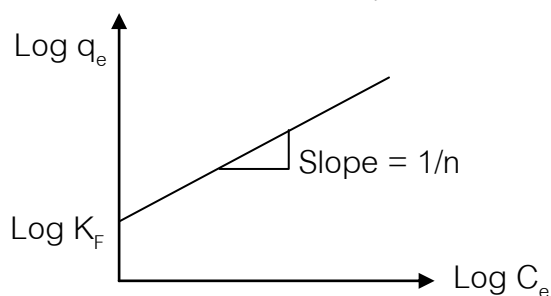
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 2.9$$

เมื่อ	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	C_e	=	ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	K_F	=	ค่าคงที่ของการดูดซับของฟรอนด์ลิช
	n	=	ดัชนีชี้กำลังของการดูดซับของฟรอนด์ลิช



ไอโซเทอมของการดูดซับของฟรอนด์ลิช สามารถแปลงให้เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่า q_e และค่า C_e ดังสมการ 2.10

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad 2.10$$



รูปที่ 2.10 ไอโซเทอมการดูดซับของฟรอนด์ลิช (ชูติมา, 2551)

สามารถหาค่า K_F และ $1/n$ ได้จากกราฟโดย

$$\begin{aligned} 1/n &= \text{ความชันของกราฟ} \\ K_F &= \text{ค่า } q_e \text{ ที่ค่า } C = 1 \end{aligned}$$

ไอโซเทอมของการดูดซับของฟรอนดลิช สามารถใช้อธิบายถึงการดูดซับในระบบที่มีความเข้มข้นต่ำได้ $1/n$ มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นไม่ดี ถ้า $1/n$ มีค่ามากกว่า 1 แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นดี

4) ไอโซเทอมการดูดซับของซิปส์ (Sips Isotherm)

ไอโซเทอมของซิปส์เป็นการผสมของไอโซเทอมแบบแลงเมียร์กับไอโซเทอมแบบฟรอนดลิช ใช้อธิบายการดูดซับบนพื้นผิวบนพื้นผิวดังกลางดูดซับที่มีลักษณะพื้นผิวแตกต่างกัน (Heterogenous adsorptive surface) ในขณะที่ไอโซเทอมแบบฟรอนดลิชใช้อธิบายการดูดซับในระบบที่ผลสารมีความเข้มข้นต่ำ และไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ใช้อธิบายการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับจัดเรียงตัวชั้นเดียวบนพื้นผิวดังกลางดูดซับ ไอโซเทอมของซิปส์แสดงดังสมการ 2.11

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad 2.11$$

เมื่อ	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	C_e	=	ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	K_S	=	ค่าคงที่การดูดซับของซิปส์
	n	=	ดัชนีชี้กำลังของการดูดซับของซิปส์

5) ไอโซเทอมการดูดซับของเรดดิช-ปีเตอร์สัน (Redlich-Peterson

Isotherm)

ไอโซเทอมของเรดดิช-ปีเตอร์สันเป็นอีกไอโซเทอมหนึ่งที่มีการผสมระหว่างไอโซเทอมแบบแลงเมียร์กับไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช ซึ่งรวมข้อดีของทั้งสองไอโซเทอมไว้ สามารถนำมาใช้ในระบบที่เป็นเนื้อเดียวกันหรือไม่ก็ระบบที่เป็นเนื้อผสม และสามารถใช้อธิบายสมดุลการดูดซับตลอดช่วงความเข้มข้นที่กว้างของมลสาร ไอโซเทอมแบบนี้ใกล้เคียงกับกฎของเฮนรีที่ระบบมีความเข้มข้นต่ำ และใกล้เคียงกับฟรุนดลิชที่ระบบมีความเข้มข้นสูง ไอโซเทอมของเรดดิช-ปีเตอร์สัน แสดงดังสมการ 2.12

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad 2.12$$

เมื่อ	q_e	=	ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	C_e	=	ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	K_{RP}	=	ค่าคงที่การดูดซับของเรดดิช-ปีเตอร์สัน ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)
	α	=	ค่าคงที่ ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$) $^\beta$
	β	=	เลขชี้กำลังมีค่าระหว่าง 0 และ 1

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.8.1 การดูดซับในดินและดินตะกอนและการย่อยสลายทางชีวภาพของ 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนในธรรมชาติ

Lee และ คณะ (2003) ศึกษาการดูดซับและการสลายตัวของฮอร์โมน 3 ชนิด ได้แก่ เทสโทสเตอโรน (testosterone) 17เบตา-เอสตราไดออล (17β -estradiol) และ 17แอลฟา-เอทินิล-เอสตราไดออล (17α -ethynyl-estradiol) ในดิน 4 ชนิดและดินตะกอนน้ำจืด พบว่าฮอร์โมนเข้าสู่สมดุลภายในไม่กี่ชั่วโมง ค่า K_d เพิ่มขึ้นตามปริมาณสารอินทรีย์ในดินและตะกอนดินที่เพิ่มขึ้น ค่า $\log K_{oc}$ มีค่าสูง ประมาณ 3 ถึง 4 มีคาร์บอนอินทรีย์สูง แสดงว่าฮอร์โมนมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับในดินและตะกอนดินมากกว่าการละลายอยู่ในน้ำ โดยส่วนที่ไม่ชอบน้ำเป็นกลไกหลักในการดูดซับ จากการศึกษาการสลายตัวของฮอร์โมน พบว่าฮอร์โมนสลายตัวได้ในสภาวะที่มีออกซิเจน ครึ่งชีวิตของฮอร์โมนจะสั้น ซึ่งเทสโทสเตอโรนมีครึ่งชีวิตสั้นที่สุด

Kim และ คณะ (2006) ศึกษาการดูดซับฮอร์โมนเทสโทสเตอโรน และแอนโดรสทีนดิโอนในดิน 4 ชนิดและตะกอนดิน พบว่าฮอร์โมนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10,000 ไมโครกรัมต่อลิตร หรือประมาณ 30% ของการละลายน้ำ เข้าสู่สมดุลการดูดซับภายใน 1 ถึง 2 สัปดาห์ และที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 300 ไมโครกรัมต่อลิตรหรือประมาณ 1% ของการละลายน้ำจะเข้าสู่สมดุลการดูดซับภายใน 2 ถึง 3 สัปดาห์ จากการศึกษาพบว่าการดูดซับฮอร์โมนเทสโทสเตอโรนและแอนโดรสทีนดิโอนในตัวอย่างดินทั้งหมด พบว่าเป็นไอโซเทอมแบบ Freundlich ค่า $\log K_f$ มีค่าเท่ากับ 2.3 ถึง 3.7 และค่า n อยู่ในช่วง 0.698 ถึง 0.899 จากการศึกษาทำให้ทราบว่าอัตราการดูดซับฮอร์โมนเพศชายเกิดต่อเนื้อใช้เวลา 14 วัน หรือมากกว่านั้น และเมื่อความเข้มข้นลดลงอยู่ในช่วงนาโนกรัมต่อลิตร ดินและดินตะกอนเหล่านี้จะมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าที่ความเข้มข้นสูง

ปวีตรา โชติสุกานต์ (2551) ศึกษาการดูดซับ MT ด้วยดินและตะกอนดินชนิดต่างๆ คือ ดินทราย ดินลูกรัง ดินร่วนชนิดที่ 1 ดินร่วนชนิดที่ 2 ดินร่วนชนิดที่ 3 และดินตะกอนที่มีปริมาณสารอินทรีย์แตกต่างกัน ศึกษาผลกระทบของพีเอชและความเค็มของน้ำต่อการดูดซับ MT บนดินและดินตะกอน จากการศึกษาพบว่าการดูดซับ MT บนทรายมีค่าน้อยกว่าดินลูกรังเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวมีผลต่อการดูดซับ MT นอกจากนี้ยังพบว่าค่าพีเอชและค่าความเค็มของน้ำในดินทรายและดินลูกรังไม่มีผลกระทบต่อค่าการดูดซับสาร MT แต่สำหรับบนดินตะกอน ค่าพีเอชและค่า

ความเค็มนั้นมีผลต่อการดูดซับของ MT เมื่อค่าพีเอชลดลงและค่าความเค็มของน้ำเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้อัตราการดูดซับของดินตะกอนเพิ่มขึ้น

Homklin และคณะ (2011) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพของฮอริโมน 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนในดินตะกอนจากบ่อเพาะเลี้ยงปลานิลและบริเวณโดยรอบ ภายใต้สภาวะที่มีตัวรับอิเล็กทรอนิกส์ต่างกัน คือ สภาวะที่มีออกซิเจน (aerobic) สภาวะที่มีไนเตรท (nitrate-reducing) สภาวะที่มีเหล็ก (iron(III)-reducing) สภาวะที่มีซัลเฟต (sulfate-reducing) และสภาวะไร้อากาศ (methanogenic) จากการศึกษพบว่าฮอริโมนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจน ครึ่งชีวิตของฮอริโมน 3.8 วัน และสภาวะที่มีซัลเฟต ครึ่งชีวิตของฮอริโมน 5.3 วัน การออกฤทธิ์ของฮอริโมนก็หายไปด้วยกัน ในสภาวะไร้อากาศพบว่าฮอริโมนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ แต่การออกฤทธิ์ของฮอริโมนยังคงอยู่ สำหรับในสภาวะที่มีเหล็กเป็นตัวรับอิเล็กทรอนิกส์ ฮอริโมนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพอย่างช้าๆ แต่ในสภาวะที่มีไนเตรทไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง จากผลการศึกษพบว่าการย่อยสลายทางชีวภาพของฮอริโมน MT ภายใต้สภาวะที่มีเหล็ก ไนเตรทเป็นตัวรับอิเล็กทรอนิกส์ และสภาวะไร้อากาศนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง และเป็นไปได้ว่า MT จะสะสมอยู่ในตะกอนดินตักค้างในสิ่งแวดล้อม

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT) มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับในดินและตะกอนดินมากกว่าการละลายอยู่ในน้ำ เนื่องจากมีค่า $\log K_{oc}$ สูง MT สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนมากกว่าสภาวะไร้อากาศ แม้ว่าในบางสภาวะที่ฮอริโมนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพแล้ว แต่การออกฤทธิ์ของฮอริโมนยังคงอยู่ หรือแม้แต่การพบ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนในแหล่งน้ำในปริมาณความเข้มข้นที่ต่ำมาก ก็ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยในแหล่งน้ำ จากการค้นพบนี้พบว่าฮอริโมนมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับที่ไม่ชอบน้ำ ซึ่งมีประโยชน์ต่อกระบวนการกำจัดโดยการดูดซับ

2.8.2 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนตัวกลางดูดซับต่อการดูดซับสารอินทรีย์

Yang (2003) ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีไซพอร์สซิลิเกต SBA3 และ HMS และปรับปรุงพื้นผิวของตัวกลางดูดซับของด้วย 3-aminopropyltriethoxysilane (AM), 3-ethylidiaminopropyltrimethoxysilane (ED) และ 3-piperazinylpropyltriethoxysilane (PZ) จาก

การศึกษาพบว่า การเพิ่มปริมาณหนุม้ฟังก์ชันอินทรีย์ อุณหภูมิ หรือความชื้น จะเป็นการช่วยเพิ่มการต่อติดหนุม้ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกต เมื่อสภาวะในการต่อติดหนุม้ฟังก์ชันเป็นสภาวะเดียวกัน ปริมาณหนุม้ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของ SBA3 และ HMS สามารถเรียงลำดับได้คือ $ED \geq AM > PZ$

Punyapalakul และ Takizawa (2006) ศึกษาความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์มลพิษ 6 ชนิด ได้แก่ 2,4-D, เมอร์โคพروف, 4-คลอโรฟีนอล, โทลูอิน, กรดไดคลอโรอะซิติก และไทโอฟลาวิน ด้วยตัวกลางดูดซับเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกต 5 ชนิดที่มีหนุม้ฟังก์ชันที่ต่างกัน ในน้ำเสียสังเคราะห์ พบว่าความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับนั้นไม่ได้เพิ่มความสามารถในการดูดซับสารไม่ชอบน้ำเสมอไป การต่อติดหนุม้ฟังก์ชันอินทรีย์เป็นการเพิ่มแรงทางไฟฟ้าระหว่างตัวกลางดูดซับและสารมลพิษ ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนประจุบนพื้นผิวของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกต สารที่มีประจุลบ ได้แก่ 2,4-D, เมอร์โคพروف และกรดไดคลอโรอะซิติก จะถูกดูดซับได้ดีกับประจุบวกบน AM-HMS พันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างตัวกลางดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ จะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิเกต

ชุตติมา (2551) ศึกษาผลของหนุม้ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหนุม้ฟังก์ชัน ได้แก่ หนุม้อะมิโนและหนุม้เมอร์แคปโต และการแทนที่ธาตุโลหะไทเทเนียมในตัวกลางดูดซับ จากการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นปัจจัยหลักในการดูดซับ HAA_5 มีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหนุม้อะมิโนมีความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด เป็นผลจากของประจุบวกบนพื้นผิว และมีโซพอร์สซิลิเกตที่มีหนุม้ซิลานอลนั้นมีความสามารถในการดูดซับสูง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนและพื้นที่ผิวจำเพาะค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ ซึ่งแปรผันตามแรงทางไฟฟ้าและความแรงของพันธะไฮโดรเจน

Bui และ Choi (2009) ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกต SBA-15 เพื่อใช้กำจัดคาร์บอนาเซพิน กรดโคลิพิบริค ไดโคลฟีแนค ไอบูโพรเฟน และคีโตโพรเฟน ที่ความเข้มข้นระดับไมโครกรัมต่อลิตร ศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอมการดูดซับ การคายซับ รวมถึงกลไกการดูดซับ ผลของพีเอช ผลของประจุบวก ประจุลบ และผลของกรดฮิวมิกที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ พบว่าจลนศาสตร์การดูดซับเกิดขึ้นเร็ว เป็นสมการแบบ Pseudo second

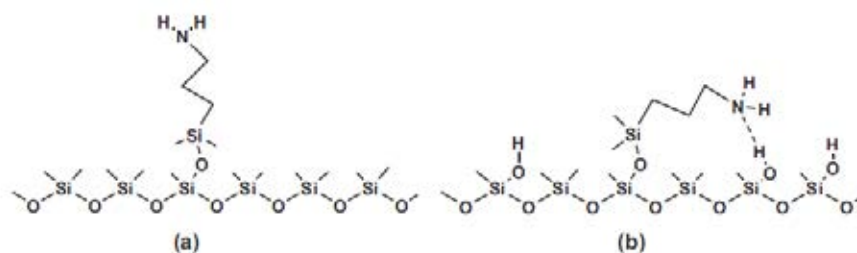
order kinetic ไอโซเทอมการดูดซับเป็นพหุนดิช มีอัตราการกำจัดสารเหล่านี้สูงในสภาวะที่เป็นกรด pH 3-5 แต่เมื่อค่าพีเอชเพิ่มสูงขึ้นอัตราการกำจัดจะลดลง SBA-15 มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูง กลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นนั้นมีทั้งเกิดพันธะทางเคมี และเกิดพันธะไฮโดรเจน โดยพันธะไฮโดรเจนนั้นเกิดระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกของกลุ่มยาที่เป็นกรดกับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวดักกลางดูดซับ และหมู่เอมีนของคาร์บามาเซบพินกับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวดักกลางดูดซับ

Banasik และคณะ (2010) ศึกษากลไกการดูดซับของสเตียรอยด์ฮอร์โมน 4 ชนิด คือ เอสทราไดออล เอสโทรน โพรเจสเตอโรน และเทสโทสเตอโรน ด้วยอิเล็กโตรไดอะไลซิสเมมเบรน ทำการทดลองที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1, 10, 100 และ 2500 ไมโครกรัมต่อลิตร จากการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของฮอร์โมนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ การดูดซับด้วยเมมเบรนประกอบด้วย 2 กระบวนการคือ การดูดซับที่ผิวและการแพร่ไปภายในเมมเบรน การดูดซับฮอร์โมนนั้นเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่คาร์บอนิล (C=O) และ/หรือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนโครงสร้างฮอร์โมนกับหมู่ฟังก์ชันบนเมมเบรน และอันตรกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างประจุบวกและพันธะไพ (Cation- π interaction) ระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนเมมเบรนกับวงอะโรมาติกบนโครงสร้างฮอร์โมน

Hu และคณะ (2010) ทำการศึกษาการดูดซับและการย่อยสลายของ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน ด้วยตัวกลางดูดซับ Fe_3O_4 และท่อคาร์บอนนาโนแบบผนังท่อหลายชั้น (MWCNTs) ที่ทำการติดกับ Fe_3O_4 บนพื้นผิว (Fe_3O_4 /MWCNTs) ในสภาวะที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นของสารละลาย MT ตั้งแต่ 0.08 ถึง 2 มิลลิกรัมต่อลิตร จากการศึกษาพบว่า Fe_3O_4 /MWCNTs มีความสามารถในการดูดซับและการย่อยสลายของ MT ดีกว่า Fe_3O_4 โดยสมบัติความไม่ชอบน้ำเป็นกลไกหลักในการดูดซับ MT เพราะบนพื้นผิวของ MWCNTs มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ทำให้เกิดการดูดซับ MT ซึ่งเป็นโมเลกุลไม่ชอบน้ำได้ดี แต่สำหรับ Fe_3O_4 นั้นมีขั้วจึงดูดซับ MT ได้ไม่ดี

Yokoi และคณะ (2012) ทำการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิเกตชนิด MCM-41 และปรับปรุงพื้นผิวดักด้วยวิธีการติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโน ด้วยวิธี Co-condensation และ Post-synthesis grafting เพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวกลางดูดซับ พบว่า MCM-41 ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงร่างผลึกหกเหลี่ยม ปรากฏ 3 พีค แต่มี 2 ที่เด่นชัด โดยมีหนึ่งระนาบที่มีค่าความเข้มของรังสีเอกซ์

น้อยมากจนแทบไม่เห็น ซึ่งเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลด้วยพันธะไฮโดรเจน บนพื้นผิวที่ทำการปรับปรุง ทำให้รูพรุนเกิดการอุดตัน (Pore blockage)



รูปที่ 2.11 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอล a) ยังไม่เกิดปฏิกิริยา b) เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวดังกล่าว

จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการใช้ตัวกลางดูดซับมีไซพอร์สซิลิเกต ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันเพื่อดูดซับสารอินทรีย์ต่างๆ พบว่าหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดังกล่าวดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำจะดูดซับ MT ได้ดี นอกจากนี้มีการนำเมมเบรนมาใช้ในการดูดซับฮอร์โมน โดยการดูดซับเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนเมมเบรนและบนโครงสร้างฮอร์โมน แต่ยังไม่มีการนำตัวกลางดูดซับซิลิเกตมาดูดซับ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT) ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการนำตัวกลางดูดซับมีไซพอร์สซิลิเกตมาประยุกต์ใช้กำจัดหรือยับยั้งการแพร่กระจายของฮอร์โมนตัวนี้ โดยมีการปรับปรุงพื้นผิวของตัวกลางดูดซับด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ

2.8.3 การตรวจสอบกลไกการดูดซับระหว่างพื้นผิวดังกล่าวดูดซับกับมลสาร

Busca และคณะ (2008) ศึกษาการดูดซับและการคายซับอะซิโตนไนไตรล์บนตัวกลางดูดซับอนินทรีย์หลากหลายชนิด และตรวจสอบกลไกการดูดซับ (พันธะไฮโดรเจน ปฏิกิริยาบนลิวิสแอซิด-เบส และปฏิกิริยาเคมีอื่นๆบนพื้นผิวดังกล่าว) ด้วย IR spectroscopy จากการศึกษาพบว่า IR spectroscopy เป็นเครื่องมือที่สามารถตรวจสอบปรากฏการณ์หรือกลไกการดูดซับและการคายซับได้ โดยพบว่าซิลิกาแอโรเจลและมีไซพอร์สซิลิเกต MCM-41 เกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะซิโตนไนไตรล์ สำหรับตัวกลางดูดซับอื่นๆ เช่น ซิลิกา-อะลูมินา กลไกการดูดซับที่พบเป็นพันธะไฮโดรเจนและเกิดอันตรกิริยาบนลิวิสแอซิด-เบสบนอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al^{3+}) เป็นต้น

Prarat และคณะ (2011) ทำการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันและกลไกในการกำจัดไดคลอโรอะซิโตไนโตรล์ (DCAN) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง (PAC) โดยการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิเกตและปรับปรุงพื้นผิวตัวกลางดูดซับด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน 3-aminopropyl triethoxy, 3-mercaptopropyltriethoxy และ *n*-octyldimethylchlorosilane ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับและไอโซเทอมการดูดซับ และได้ตรวจสอบกลไกการดูดซับ การเกิดพันธะไฮโดรเจนบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับด้วยการวิเคราะห์ FT-IR โดยทำในระบบที่มีเฮกเซนเป็นสารละลายแทนการใช้น้ำ เพื่อตัดการรบกวนจาก -OH stretching ของโมเลกุลน้ำ จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับหลังการต่อติดหมู่ฟังก์ชันพบว่า มีค่ามุมสัมผัสดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของตัวกลางดูดซับ

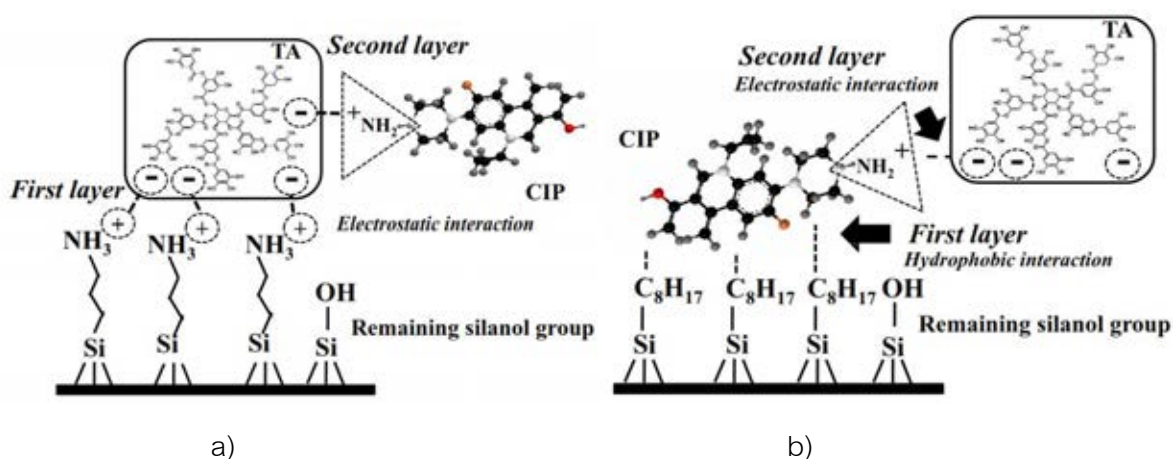
SBA-15	44.19
A-HMS	44.18
M-HMS	89.65
OD-HMS	89.83

จากการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันพบว่า หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ DCAN อย่างมาก พื้นผิวที่ต่อติดด้วย 3-mercaptopropyltriethoxysilane มีความสามารถในการดูดซับ DCAN มากกว่า PAC โดยกลไกการดูดซับน่าจะเกิดจากแรงอิออน-คู่ขั้วซึ่งเป็นแรงไฟฟ้าสถิต จากการพิสูจน์กลไกการดูดซับด้วย FT-IR พบว่าพันธะไฮโดรเจนไม่ได้เป็นกลไกหลักในการดูดซับ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการใช้ IR spectroscopy เป็นเครื่องมือที่สามารถตรวจสอบปรากฏการณ์หรือกลไกการดูดซับ เช่น การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างพื้นผิวตัวกลางดูดซับและมลสาร ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจการวิเคราะห์ด้วย IR spectroscopy เพื่อตรวจสอบกลไกการดูดซับที่คาดว่าจะเกิดขึ้นคือ การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างมลสาร MT กับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

2.8.4 ผลของสารอินทรีย์ธรรมชาติต่อการดูดซับมลสาร

Hongsawat (2012) ทำการศึกษาผลของสารอินทรีย์ธรรมชาติคือกรดแทนนิกต่อการดูดซับยาปฏิชีวนะไซโปรฟลอกซาซิน บนตัวกลางดูดซับอนินทรีย์ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก และทำการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (A-HMS-SP) และหมู่ฮอคทิล (OD-HMS-SP) จากการศึกษาพบว่ากรดแทนนิกทำให้ความสามารถในการดูดซับยาปฏิชีวนะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการสร้างพื้นที่ในการดูดซับขึ้นหลายชั้น โดยกลไกการดูดซับสำหรับ A-HMS-SP เกิดผ่านแรงดึงดูดระหว่างประจุ และ OD-HMS-SP เกิดผ่านแรงดึงดูดระหว่างประจุ และจากสมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับกับมลสาร



รูปที่ 2.12 แสดงกลไกการดูดซับกรดแทนนิก (TA) และไซโปรฟลอกซาซิน (CIP) บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ a) A-HMS-SP b) OD-HMS-SP

2.8.5 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาการศึกษาการดูดซับฮอร์โมน 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนนั้นยังมีข้อมูลอยู่น้อย ฮอร์โมนที่ทำการศึกษามากจะเป็นฮอร์โมนเพศหญิง แต่สามารถนำข้อมูลมาใช้กับงานวิจัยนี้ได้ เนื่องจากเป็นสเตียรอยด์ฮอร์โมนและมีโครงสร้างหลักเหมือนกัน งานวิจัยที่ผ่านมาเป็นการดูดซับในดินและดินตะกอนซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนอนินทรีย์ต่างๆ พบว่าฮอร์โมนถูกดูดซับในดินมากกว่าที่จะละลายอยู่ในน้ำ และตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำจะดูดซับ MT ได้ดี นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการดูดซับฮอร์โมนโดยใช้เมมเบรนเพื่อศึกษากลไกการดูดซับ พบว่าฮอร์โมนถูกดูดซับในเมมเบรนได้ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้าง

ฮอริโมนกับหมู่ฟังก์ชันบนผิวเมมเบรน และมีงานวิจัยที่เสนอเครื่องมือในการพิสูจน์กลไกการดูดซับพันธะไฮโดรเจน ด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR สำหรับการนำตัวกลางดูดซับซิลิเกตที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันนั้น ยังไม่มีงานวิจัยที่นำมาใช้ในการดูดซับ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT) ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นการดูดซับยาหรือยาปฏิชีวนะ จากงานวิจัยเหล่านี้พบว่าหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวน่าจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน ดังนั้นในงานวิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนพื้นผิวดูดซับชนิด SBA-15 ต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นต่ำ

บทที่ 3

แผนการทดลองและการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและเคมี
 1. เครื่อง Surface Area Analyzer (Quantachrome model : AS-1)
 2. เครื่อง Low-angle Powder X-ray diffraction (D8 Discover, Bruker AXS)
 3. เครื่อง Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR) (Perkin Elmer Spectrum One)
 4. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ (CHNS analyzer)
 5. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) (Seven Easy, METTLER TOLEDO)
- 2) เครื่องมือและอุปกรณ์วิเคราะห์สาร
 1. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) (Genesys 10 UVScanning, Single cell holder, Thermo Fisher Scientific, USA)
 2. เครื่องแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (High Performance Liquid Chromatography : HPLC) (1100 Series, Agilent, Germany)
 3. คอลัมน์ C8 (ZORBAX Eclipse XDB-C8 4.6 x 150 mm (5 μ m), Agilent, USA)
 4. คอลัมน์ C18 (ZORBAX Eclipse XDB-C18 2.1 x 100 mm (3.5 μ m), Agilent, USA)
 5. ชุด SPE (Solid Phase Extraction)
 6. C18 Cartridge (500 mg/3 ml, Cleanert ODS-SPE)
 7. Oasis HLB Cartridge (6 ml, Water Corporation, USA)
 8. PEP Cartridge (200 mg/6ml, Cleanert PEP-H)
 9. กระดาษกรอง GF/C (ขนาด 25 มิลลิเมตร, ขนาดรูพรุน 0.12 ไมครอน, Whatman)
 10. กระดาษกรอง Nylon (0.45 μ m, National Scientific)
 11. Syringe filter (Nylon, Filtrex)

12. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Pioneer, OHAUS)
13. เครื่องเขย่า (Shaker) (OS-3, PNP)
14. เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) (REXIM RS-6D, AS ONE)
20. บั้มสุญญากาศ
21. ตู้อบ
23. ตู้ดูดควัน
24. ชุดกรองแบบสุญญากาศ
25. เต้าเผาอุณหภูมิสูง 550 องศา
26. เทอร์โมมิเตอร์
27. เครื่องแก้วที่จำเป็น

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) (>97%, Aldamax Limited)
2. พลูโรนิค (Pluronic P123)
3. เตตระเอทอริกซีไซิลเลน (TEOS) (98%, Fluka)
4. ฟีนิลไตรเมทอริกซีไซิลเลน (Phenyltrimethoxysilane) (97%, Sigma Aldrich)
5. ไตรเอทอริกซีออกทิลซีไซิลเลน (triethoxyoctylsilane) (>98%, Fluka)
6. 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอริกซีไซิลเลน (3-aminopropyltriethoxysilane) (>98%, Fluka)
7. 3-เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอริกซีไซิลเลน (3-mercaptopropyltrimethoxysilane) (>98%, Fluka)
8. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) (37%, CARLO ERBA)
9. เมทานอล (CH₃OH) (HPLC Grade, RCI Labscan)
10. อะซิโตนไนไตรล์ (ACN) (HPLC Grade, RCI Labscan)
11. เอซิลอะซิเตต (C₂H₅COOCH₃) (HPLC Grade, RCI Labscan)
12. กรดอะซิติก (CH₃COOH) (Glacial Grade, RCI Labscan)
13. โทลูอีน (Toluene) (98%, RCI Labscan)
14. กรดแทนนิก (Tannic acid) (94%, CARLO ERBA)
15. ไซโปรฟลอกซาซิน (Ciprofloxacin) (97%, Wako pure Co. Ltd)

16. กรดนาลิดิซิก (Nalidixic acid) (98%, Sigma Aldrich)
17. ลิกนิน (Lignin, Sigma Aldrich)
18. ไดโพแทสเซียมไฮโดรเจนออร์โทฟอสเฟต (K_2HPO_4) (99.0-101.0%, Ajex Finechem Pty Ltd)
19. โพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (KH_2PO_4) (>99.5%, Volchem)
20. เฮกเซน (C_6H_{14}) (99.5%, RCI Labscan)
21. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (97%, CARLO ERBA)
22. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) (99.5%, CARLO ERBA)
23. น้ำกลั่น (Deionized water)
24. น้ำกลั่นความบริสุทธิ์สูง ($18m\Omega$ Ultra Pore DI Water) (Option S15 with MAXIMA HPLC, ELAGA Labwater, England)
25. ก๊าซไนโตรเจน 99.5% (แพรวกแอร์ (ประเทศไทย) จำกัด)

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีซอพอร์สซิลิเกต (SBA-15) และปรับปรุงพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันได้แก่หมู่ 3-aminopropyltriethoxy (อะมิโน, A-SBA-15), 3-mercaptopropyltrimethoxy (เมอร์แคปโต, M-SBA-15), triethoxyoctyl (ออกทิล, O-SBA-15), และ Phenyltrimethoxy (ฟีนิล, P-SBA-15) จากนั้นทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ศึกษาจลนพลศาสตร์ และไอโซเทอร์มการดูดซับฮอริโมน ทำโดยการทดลองแบบทีละเท (Batch) โดยใช้น้ำตัวอย่างสังเคราะห์ฮอริโมน 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับฮอริโมน และศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) ของหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆบนตัวกลางดูดซับ



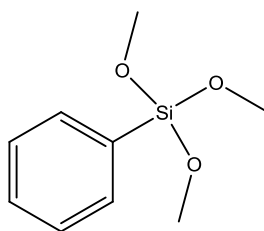
รูปที่ 3.1 แผนการทดลองในการดำเนินการวิจัย

3.2.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ Santa Babara Acid 15 (SBA-15)

สังเคราะห์ SBA-15 โดยใช้พลูโรนิก พี 123 (Pluronic P123) เป็นสารแม่แบบ ภายใต้สภาวะกรด (Imperor-Clerc et al., 2000) ทำการผสมพลูโรนิก พี 123 จำนวน 4 กรัม น้ำ 0.46 โมล และกรดไฮโดรคลอริก 0.24 โมล ตั้งปฏิกิริยาในอ่างควบคุมอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส กวนผสมจนของผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมเตตระเอทอซิลไฮดรอกไซด์ (TEOS) 0.0409 โมล ที่ละหยดจนหมด กวนผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงควบคุมอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเช่นเดิม จากนั้นถ่ายสารผสมใส่ขวดเทฟลอนนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารแม่แบบออก

3.2.2 การปรับปรุงพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน

3.2.2.1 การต่อติดด้วย Phenyltrimethoxysilane



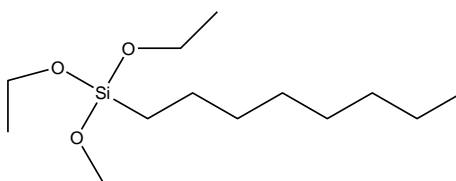
รูปที่ 3.2 Phenyltrimethoxysilane

การเพิ่มหมู่ฟีนิลให้แก่มีโซพอร์สซิลิเกต (SBA-15) โดยการต่อติดด้วย Phenyltrimethoxysilane ด้วยวิธี Post-synthesis grafting method จะเป็นการเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำให้แก่ตัวกลางดูดซับ มีวิธีการสังเคราะห์ดังนี้

- 1) นำ SBA-15 ปริมาณ 0.5 กรัมไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำออก
- 2) จากนั้นกวนผสมในโทลูอีนปริมาตร 30 มิลลิลิตรที่ผสมกับ phenyltrimethoxysilane เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสภาวะรีฟลักซ์
- 3) ทำการกรอง แล้วล้างด้วยโทลูอีน

4) นำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง

3.2.2.2 การต่อติดด้วย triethoxyoctylsilane

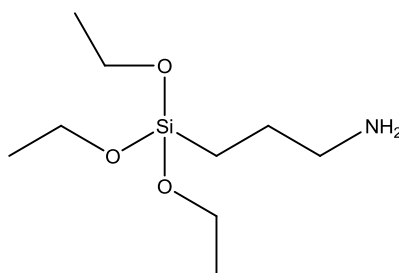


รูปที่ 3.3 triethoxyoctylsilane

การเพิ่มหมู่ออกซิลให้แก่มีโซพอร์ซิลิเกต (SBA-15) โดยการต่อติดด้วย triethoxyoctylsilane ด้วยวิธี Post-synthesis grafting method จะเป็นการเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำให้แก่ตัวกลางดูดซับ สังเคราะห์ดังนี้

- 1) นำ SBA-15 ปริมาณ 0.5 กรัมไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำออก
- 2) จากนั้นกวนผสมในโทลูอีนปริมาตร 30 มิลลิลิตรที่ผสมกับ triethoxyoctylsilane เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสภาวะรีฟลักซ์
- 3) ทำการกรอง แล้วล้างด้วยโทลูอีน
- 4) นำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง

3.2.2.3 การต่อติดด้วย 3-aminopropyltriethoxysilane

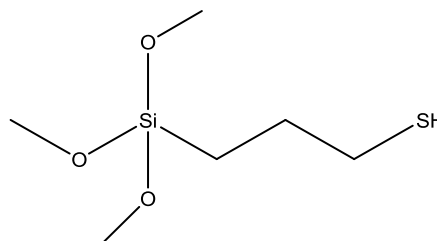


รูปที่ 3.4 3-aminopropyltriethoxysilane

การเพิ่มหมู่อะมิโนให้แก่มีโซพอร์สซิลิเกต (SBA-15) โดยการต่อติดด้วย 3-aminopropyltriethoxysilane ด้วยวิธี Post-synthesis grafting method จะเป็นการเพิ่มสมบัติความชอบน้ำให้แก่ตัวกลางดูดซับ สังเคราะห์ดังนี้

- 1) นำ SBA-15 ปริมาณ 0.5 กรัมไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำออก
- 2) จากนั้นกวนผสมในโทลูอีนปริมาตร 30 มิลลิลิตรที่ผสมกับ 3-aminopropyltriethoxysilane เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสภาวะรีฟลักซ์
- 3) ทำการกรอง แล้วล้างด้วยโทลูอีน
- 4) นำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง

3.2.2.4 การต่อติดด้วย 3-mercaptopropyltriethoxysilane



รูปที่ 3.5 3-mercaptopropyltriethoxysilane

การเพิ่มหมู่เมอร์แคปโตให้แก่มีโซพอร์สซิลิเกต (SBA-15) โดยการต่อติดด้วย 3-mercaptopropyltriethoxysilane ด้วยวิธี Post-synthesis grafting method จะเป็นการเพิ่มสมบัติความชอบไม่ชอบน้ำให้แก่ตัวกลางดูดซับ สังเคราะห์ดังนี้

- 1) นำ SBA-15 ปริมาณ 0.5 กรัมไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำออก
- 2) จากนั้นกวนผสมในโทลูอีนปริมาตร 30 มิลลิลิตรที่ผสมกับ 3-mercaptopropyltriethoxysilane เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสภาวะรีฟลักซ์
- 3) ทำการกรอง แล้วล้างด้วยโทลูอีน
- 4) นำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง

3.2.3 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

ทำการศึกษาสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนข้างต้น ตามพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 พารามิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับ

พารามิเตอร์	เครื่องมือ / วิธีการวิเคราะห์
โครงสร้างผลึก	Powder X-ray diffraction (XRD)
พื้นที่ผิว	BET Isotherm
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	Fourier transform infrared (FT-IR)
ปริมาณไนโตรเจน	CHNS Analyzer
ปริมาณซัลเฟอร์	LECO SC132 sulfur analyzer
ประจุบนพื้นผิว	Acid-base titration
ความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำ	water contact angle (θ)

3.2.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน หรือ XRD ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง Low-angle Powder X-ray diffraction (XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Discover ด้วยรังสีเอกซ์ชนิด Cu K α ที่ scanning rate 1,000 deg min⁻¹ ในช่วง 0.5° – 6.0° (2 θ)

3.2.3.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

ทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน โดยใช้ไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจน โดยเครื่อง Autosorb-1 Quantachrome automatic volumetric sorption analyzer ที่ 77 เคลวิน ก่อนทำการวิเคราะห์นำตัวอย่าง 0.05 กรัมไปใส่อากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆที่อาจจะอยู่บนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) คำนวณโดยใช้สมการของ Brunner-Eller-Teller (BET) โดยการ

ใช้ข้อมูลไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจน ขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน (Vp) สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Barrett-Joyner-halenda (BJH)

3.2.3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวมีไซพอร์สซิลิเกต โดยเครื่อง Fourier transform infrared (FT-IR) วิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคป ช่วงสเปกตรัม 400-4000 cm^{-1} เตรียมตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์โดยผสมผงตัวกลางดูดซับกับ KBr นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสในตู้อบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเก็บในเดสิคเคเตอร์ก่อนทำการวิเคราะห์ เพื่อลดผลกระทบจากการรบกวนที่เกิดจากความชื้น ซึ่งหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่พบในการวิเคราะห์มีไซพอร์สซิลิเกตแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า IR Stretching Frequency ของหมู่ฟังก์ชันที่พบในมีไซพอร์สซิลิเกต

ความถี่ (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	อ้างอิง
470	O-Si-O	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
1100	Si-O	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
800	Ring structure of SiO_4	Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999
973	Si-OH	Roy และคณะ, 1996
3457	H-O-H	Roy และคณะ, 1996; Decottignies และคณะ, 1978
1650-1600	Deformation mode of H_2O	Roy และคณะ, 1996; Decottignies และคณะ, 1978
3750	O-H	Parfitt และคณะ, 1985

ความถี่ (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน	อ้างอิง
2970	CH ₃ of ethoxy group	Brunel และคณะ, 1995
2940	-CH ₂ -stretching vibration	Brunel และคณะ, 1995
1500-1300	C-H of alkyl and phenyl groups	Wang และคณะ, 1999

3.2.3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนด้วย CHNS Analyzer

ส่งวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไนโตรเจนในหมู่อะมิโนที่ต่อติดบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับด้วยเครื่อง CHNS Analyzer ยี่ห้อ LECO รุ่น CHNSO ที่ศูนย์บริการวิเคราะห์/ทดสอบ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.3.5 การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์

ส่งวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในหมู่เมอร์แคปโตที่ต่อติดบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับได้ โดยเครื่อง LECO SC132 sulfur analyzer ที่ศูนย์บริการวิเคราะห์/ทดสอบ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย การวิเคราะห์จะใช้ถ่านหิน (S = 1.14 ± 0.5%) เป็นซัลเฟอร์มาตรฐาน ทำการวิเคราะห์โดยนำตัวอย่างตัวกลางดูดซับที่ต่อติดหมู่เมอร์แคปโต จำนวน 0.3 กรัมไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 2,462 องศาฟาเรนไฮต์ (1,350 องศาเซลเซียส) ภายใต้ static condition สามารถคำนวณปริมาณซัลเฟอร์เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (% wt/wt) โดยเปรียบเทียบกับซัลเฟอร์ในถ่านหินมาตรฐาน

3.2.3.6 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวด้วยการวิเคราะห์โดยการไทเทรต

กรด-เบส (Punyapalukul และ Takizawa, 2004)

การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยวิธีไทเทรตกรด-เบสเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 0.025 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 0.1 โมลาร์ ใน ultrapure (UP) water (18.2 mΩ) จากนั้นเตรียมสารละลายผสมที่มีสัดส่วนของตัวกลางดูดซับต่อสารละลายผสมเป็น 1.0 กรัมต่อลิตร (ตัวกลางดูดซับ 0.025 กรัมต่อปริมาตรสารละลายผสม 25 มิลลิลิตร) สารละลายผสมแต่ละขวด

จะต้องมีค่าพีเอชต่างกัน โดยการแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เติมลงไปในช่วงวัดปริมาณขนาด 25 มิลลิลิตร และควบคุมความแรงของประจุ (ionic strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ ด้วยสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ (NaCl) 0.1 โมลาร์ แต่ตัวอย่างถูกเจือจางด้วยน้ำ UP water ให้มีปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างไปเขย่า 200 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สามารถคำนวณค่าประจุบนพื้นผิวในหน่วยคูลอมป์ต่อตารางเมตร ($C m^{-2}$) จากค่าพีเอชของ ตัวอย่างที่วัดได้หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล ได้ดังสมการ 4.2

$$\text{Surface charge (C m}^{-2}\text{)} = \frac{\{[HCl] - [NaOH] - [H^+] + [OH^-]\}}{M \times S_{BET}} \times 96,500 \quad 4.2$$

เมื่อ	[HCl]	=	ความเข้มข้นของ HCl ที่เติม (mol/l)
	[NaOH]	=	ความเข้มข้นของ NaOH ที่เติม (mol/l)
	[H ⁺]	=	ความเข้มข้นของโปรตอนไฮออน (mol/l) คำนวณได้จาก $pH = -\log[H^+]$
	[OH ⁻]	=	ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน (mol/l) คำนวณได้จาก $pOH = -\log[OH^-]$ และ $pOH = 14 - pH$
	96500	=	ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (C/mol)
	M	=	น้ำหนักของตัวกลางดูดซับ (g/l)
	S _{BET}	=	พื้นที่จำเพาะของตัวกลางดูดซับ (m ² /g)

3.2.4 การเพิ่มความเข้มข้นของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ด้วย กระบวนการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง (Solid Phase Extraction , SPE) (กัตตินาฏ, 2555)

กระบวนการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง หรือ Solid Phase Extraction (SPE) เป็นการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกจากสารละลายบนเฟสของแข็งซึ่งมีหน้าที่ดูดซับสารที่เราต้องการไว้ จากนั้นทำการผ่านสารละลายตัวอื่น ๆ เพื่อชะสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกก่อน แล้วชะเอาสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือออกอย่างสมบูรณ์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม วิธีนี้นำไปใช้กำจัดสารรบกวนออกจากสารที่ต้องการ หรือใช้เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ใช้กระบวนการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MT ก่อนที่จะไปวิเคราะห์ความเข้มข้นด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) ต่อไป การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในกระบวนการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็งจากงานวิจัยที่ผ่านมา มีดังนี้

3.2.4.1 การศึกษาชนิดของ Cartridge สารที่ใช้ในการปรับสภาพ Cartridge และชนิดของตัวชะละลายที่เหมาะสม

การหาสภาวะที่เหมาะสมที่จะใช้ในกระบวนการสกัดด้วยวัฏภาคของแข็ง (SPE) เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MT นั้น จะทำการศึกษาชนิดของ Cartridge สารที่ใช้ในการปรับสภาพ Cartridge และชนิดของตัวชะละลายดังนี้

- ชนิดของ Cartridge ที่ใช้คือ C18, Oasis HLB และ PEP
- สารที่ใช้ในการปรับสภาพ Cartridge คือ อะซิโตไนไตรล์, เมทานอล

และเมทานอล

- ชนิดของตัวชะละลาย คือ อะซิโตไนไตรล์และเมทานอล

โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ MT 300 ไมโครกรัมต่อลิตร

ผ่านกระบวนการ SPE

ตารางที่ 3.3 ค่า %Recovery ของ Cartridge แต่ละชนิดและตัวชะละลายต่างๆ

Cartridge	ตัวชะละลาย	% Recovery เฉลี่ย	SD	%RSD
C18	อะซิโตไนไตรล์	126.19	27.02	21.41
	เมทานอล	123.97	26.4	21.29
Oasis HLB	อะซิโตไนไตรล์	110.42	11.43	10.35
	เมทานอล	116.73	11.97	10.26
PEP	อะซิโตไนไตรล์	111.98	11.46	10.23
	เมทานอล	111.12	9.51	8.56

จากตารางที่ 3.3 พบว่า Cartridge ชนิด Oasis HLB และ PEP มี % Recovery มีค่าใกล้เคียงกันและอยู่ในช่วงที่ต้องการ เมื่อพิจารณาจากค่า SD และ %RSD แล้วตัดสินใจเลือกใช้ Cartridge ชนิด PEP และเมทานอลเป็นตัวชะละลาย เพราะมีค่า SD และ %RSD น้อยที่สุด ซึ่งมีความแม่นยำมากกว่าชนิดอื่น สำหรับ Cartridge ชนิด C18 นั้นไม่เลือกใช้ เนื่องจากมีค่า SD และ %RSD สูง ซึ่งมีความแม่นยำต่ำกว่าชนิดอื่น สำหรับการเลือกตัวชะละลายที่เหมาะสมในการทดลองนี้สามารถทำการทดลองได้เพียง 2 ชนิด คือ เมทานอลและอะซิโตไนโตรล์ เนื่องจากการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ MT ด้วย HPLC นั้นใช้เฟสเคลื่อนที่คือ น้ำและอะซิโตไนโตรล์ พบว่าเอทิลอะซิเตตไม่ละลายน้ำ และจะเป็นอันตรายต่อระบบเครื่อง จึงไม่เลือกนำเอทิลอะซิเตตมาใช้ในการทดลองนี้

3.2.4.2 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเพิ่มความเข้มข้น MT

เมื่อทำการทดลองเลือกชนิด Cartridge ที่ใช้และตัวชะละลายที่เหมาะสมแล้ว จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนของสารที่ใช้ในการปรับสภาพ Cartridge ปริมาณน้ำที่ใช้ล้าง และปริมาณตัวชะละลายที่ใช้ชะ MT โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้น MT เริ่มต้น 10 ไมโครกรัมต่อลิตร เพื่อเพิ่มความเข้มข้น MT ขึ้น 20 เท่า พบว่าชุดการทดลองที่ 1 นั้นเหมาะสมมีอัตราส่วนดังนี้ ในขั้นปรับสภาพ Cartridge ใช้เอทิลอะซิเตต 5 มิลลิลิตร อะซิโตไนโตรล์ 5 มิลลิลิตร และน้ำ 5 มิลลิลิตร ปริมาตรตัวอย่าง 20 มิลลิลิตร ปริมาณน้ำที่ใช้ล้าง 5 มิลลิลิตร และชะละลายด้วยเมทานอล 5 มิลลิลิตร โดยสภาวะนี้มี %Recovery เท่ากับ 99.72% ในตารางที่ 3.5 จะเห็นว่าถึงแม้ชุดการทดลองที่ 1 มี %Recovery น้อยที่สุด แต่มีค่า SD และ %RSD น้อยที่สุดซึ่งมีความแม่นยำกว่าชุดการทดลองอื่นๆ จึงเลือกใช้ชุดการทดลองที่ 1 ใช้ในการทดลอง

3.2.4.3 การศึกษา Internal Standard

ในการศึกษา Internal standard จากยาปฏิชีวนะ 3 ชนิด ได้แก่ กรดนาลิติซิก ไสโพรฟลอกซาซิน และกรดแทนนิก เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC โดยใช้สภาวะเดียวกันกับการวิเคราะห์ MT พบว่ากรดแทนนิกไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ส่วนไซโพรฟลอกซาซินเมื่อผสมกับ MT พบว่ามีผลกระทบกับ MT ดังนั้นยาทั้งสองจึงไม่เหมาะสม สำหรับกรดนาลิติซิกสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้มีค่า LOD (Limit of Detection คือ ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้) เท่ากับ 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จึงเลือกกรดนาลิติซิกมาทำการทดลองโดยผสม

กับ MT ความเข้มข้นเริ่มต้น 200 ไมโครกรัมต่อลิตร จากการวิเคราะห์พบว่ากรดนาลิดิซิกทำให้ความเข้มข้น MT ลดลง จากตารางที่ 3.5 กรดนาลิดิซิกไม่เหมาะสมสำหรับการเป็น Internal standard

ตารางที่ 3.4 ค่า %Recovery ของกรดนาลิดิซิกและ MT ในการวิเคราะห์ Internal standard

สาร	% recovery			% recovery เฉลี่ย	SD	%RSD
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3			
MT	59.8	57.75	62.19	59.91	2.22	3.71
NAL	69	72.85	63.48	68.44	4.71	6.88

เนื่องจาก Internal standard ทั้งสามชนิดไม่เหมาะสมในการวิเคราะห์ครั้งนี้ จึงไม่มี Internal standard สำหรับใช้อ้างอิง %Recovery ที่ได้จากการเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE เนื่องจากผลการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในกระบวนการ SPE ทั้งชนิดของ Cartridge ที่ใช้ ตัวชะละลาย และอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งมีผล %Recovery เท่ากับ 99.72% เป็นค่าที่ค่อนข้างสูง และอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ดังนั้นการไม่ใช้ Internal standard ในการอ้างอิง % Recovery จึงไม่มีผลต่อการเพิ่มความเข้มข้นผ่านกระบวนการ SPE

ตารางที่ 3.5 ค่า %Recovery ของอัตราส่วนต่างๆสำหรับการเพิ่มความเข้มข้น

ชุดการทดลองที่	ปรับสภาพภาชนะที่ใช้(ml)			ตัวอย่าง (ml)	ล้างด้วยน้ำ(ml)	ตัวทำละลาย (ml)	% recovery เฉลี่ย	SD	%RSD
	เอทิลอะซิเตท	อะซิโตน ไตรล์	น้ำ						
1	5	5	5	20	5	5	99.72	1.07	1.07
2	5	5	5	20	5	10	105.99	3.26	3.07
3	5	5	5	20	5	20	73.48	3.08	4.19
4	5	5	5	20	10	20	87.41	12.09	13.84
5	5	5	5	20	20	5	67.13	4.36	6.50
6	5	5	5	20	20	10	93.04	5.08	5.46
7	5	5	5	20	20	20	94.99	12.55	13.21
8	5	5	10	20	5	5	99.42	2.05	2.07
9	5	5	10	20	5	10	105.30	4.22	4.01
10	5	5	10	20	20	10	92.51	6.16	6.65

3.2.4.4 สรุปรายการหาที่เหมาะสมที่ใช้ในกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE)

จากการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำงาน SPE พบว่าควรใช้ Cartridge ชนิด PEP สำหรับอัตราส่วนของสารที่ใส่และขั้นตอนในกระบวนการ SPE ปฏิบัติดังนี้ ดังรูป 3.6

ขั้นปรับสภาพ Cartridge (Conditioning)

- 1) เอทิลอะซิเตต 5 มิลลิลิตร
- 2) อะซิโตนไตรคลอไรด์ 5 มิลลิลิตร
- 3) น้ำกลั่นบริสุทธิ์สูง (18 mΩ) 5 มิลลิลิตร

ขั้นการผ่านสารที่ต้องการสกัด (Loading)

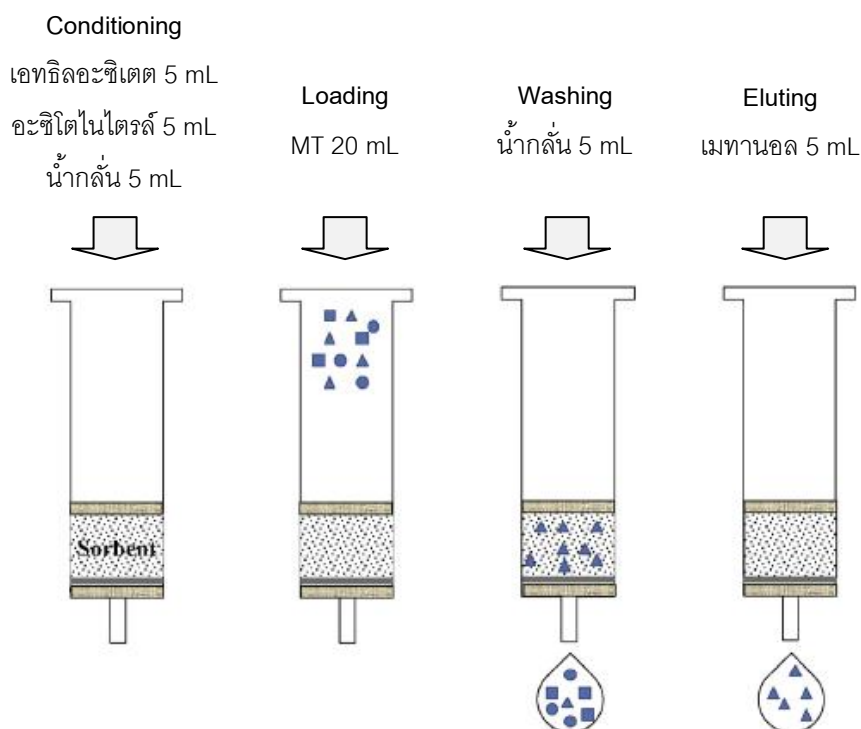
- 1) ปริมาณตัวอย่าง MT 20 มิลลิลิตร

ขั้นการล้าง (Washing)

- 1) น้ำกลั่นบริสุทธิ์สูง (18 mΩ) 5 มิลลิลิตร

ขั้นการชะละลายสารออกจาก Cartridge (Eluting)

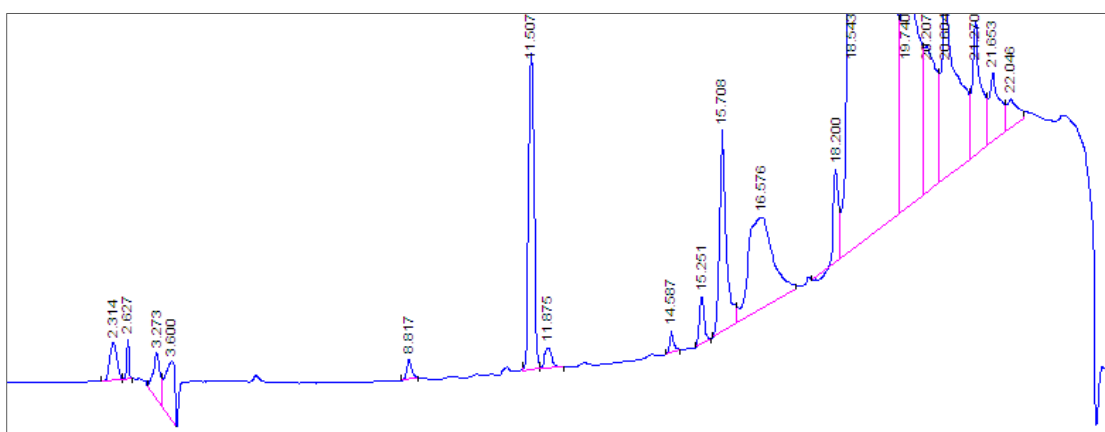
- 1) เมทานอล 5 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนในกระบวนการ Solid Phase Extraction (SPE) (Ganan และคณะ, 2013)

3.2.5 การวัดปริมาณความเข้มข้นของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ด้วย แยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (HPLC-UV)

ทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของ MT ด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) ใช้ตัวตรวจวัดคือ UV detector เตรียมตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยละลาย MT ในเมทานอล (HPLC grade, Merck Darmstadt, Germany) นำไปกรองด้วย syringe filter ชนิด Nylon ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร (Nylon, 0.45 μm , Filtrex) นำส่วนที่ผ่านการกรอง 20 ไมโครลิตร ไปวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของ MT ด้วย HPLC (HPLC 1100 series, Agilent, Germany) (Marwah et al., 2005) วิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ C8 column (ZORBAX Eclipse XDB-C8, 150 mm x 4.6 mm x 5 μm column, Agilent, USA) เฟสคงที่คือ reverse phase อุณหภูมิคอลัมน์ตั้งที่ 40 ± 0.5 องศาเซลเซียส เฟสเคลื่อนที่ใช้อะซิโตไนโตรล (ACN) (HPLC grade, RCI Labscan, Thailand) และน้ำกลั่นบริสุทธิ์สูง อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้สัดส่วนของเฟสเคลื่อนที่แบบ gradient ที่เวลา 0 นาที ใช้ ACN 20% เวลา 19 นาที ใช้ ACN 96% และที่เวลา 20 นาที ใช้ ACN 20% และเดินระบบต่ออีก 10 นาที



รูปที่ 3.7 โครมาโตแกรมของ MT

ตารางที่ 3.6 ค่า Retention time และ Limit of detection จากการวิเคราะห์ MT เครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) คอลัมน์ C8 ตัวตรวจวัดคือ UV detector

*Retention time (min)	15.251
มลสาร	MT
**Detection Limit	50 ไมโครกรัมต่อลิตร

* Retention time คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์

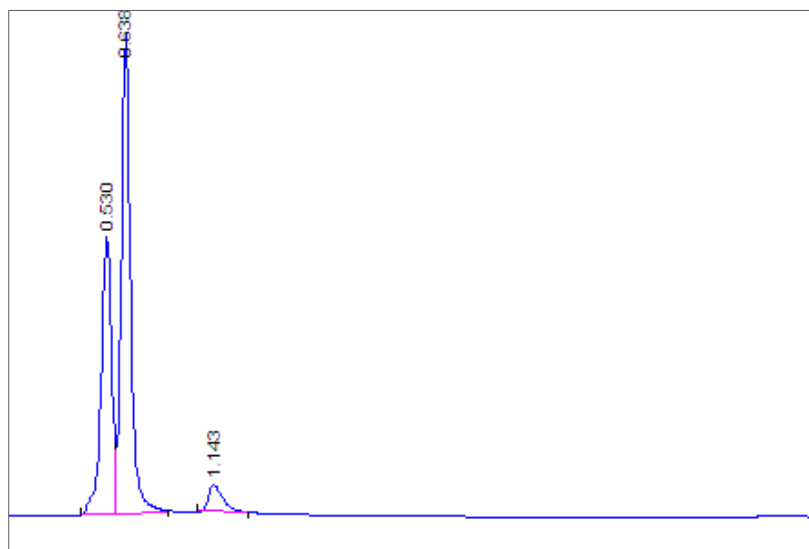
**Detection Limit หรือ Limit of Detection (LOD) คือ ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้

3.2.6 การวัดปริมาณความเข้มข้นของ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ด้วยสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

ทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของ MT ที่ความเข้มข้นสูงด้วยวิธีการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสาร (Absorbance) ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) (Genesys 10 UVScanning, Single cell holder, Thermo Fisher Scientific, USA) วิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร

3.2.7 การวัดปริมาณความเข้มข้นของกรดแทนนิก (Tannic acid) (Mradu และคณะ, 2012)

ทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของกรดแทนนิก ด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง HPLC (HPLC 1100 series, Agilent, Germany) ใช้ตัวตรวจวัดคือ UV detector วิเคราะห์ที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ C18 column (ZORBAX Eclipse XDB-C18, 100 mm x 2.1 mm x 3.5 μ m column, Agilent, USA) อุณหภูมิคอลัมน์ 25 องศาเซลเซียส เฟสคงที่คือ reverse phase เฟสเคลื่อนที่คือเมทานอล (HPLC grade, RCI Labscan, Thailand) และกรดอะซิติก (Glacial Grade, RCI Labscan) ในน้ำ (1:25) อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที ใช้สัดส่วนของเฟสเคลื่อนที่แบบ gradient ที่เวลา 0 นาที ใช้กรดอะซิติก 100% ที่เวลา 4 นาที ใช้กรดอะซิติก 50% ที่เวลา 10 นาที ใช้กรดอะซิติก 20% และ ที่เวลา 20 นาที ใช้กรดอะซิติก 50% และเดินระบบต่ออีก 2 นาที



รูปที่ 3.8 โครมาโตแกรมของกรดแทนนิก

ตารางที่ 3.7 ค่า Retention time และ กรดแทนนิกด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) คอลัมน์ C8 ตัวตรวจวัดคือ UV detector

*Retention time (min)	0.530
มลสาร	กรดแทนนิก
**Detection Limit	1 มิลลิกรัมต่อลิตร

* Retention time คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์

**Detection Limit หรือ Limit of Detection (LOD) คือ ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้

3.2.8 การศึกษากระบวนการดูดซับฮอร์โมน 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

3.2.8.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

- 1) เตรียมตัวอย่างน้ำที่มี MT ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร หรือ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ จากนั้นชั่งตัวกลางดูดซับ SBA-15 จำนวน 0.05 กรัม ใส่ลงไปในตัวอย่งน้ำ
- 2) ควบคุมพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 โดยฟอตเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
- 3) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส
- 4) เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลา 0, 5, 15, 30, 60, 120 และ 240 นาที จากนั้นเก็บทุกๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 24 ชั่วโมง กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
- 5) นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวิเคราะห์ MT ด้วยเครื่อง HPLC-UV
- 6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-4 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันฟินิล ออกทิล อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต
- 7) ทำการทดลองซ้ำ

3.2.8.2 ศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ MT บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

- 1) เตรียมตัวอย่างน้ำที่มี MT ความเข้มข้น 0, 25, 75, 100, 200, และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่
- 2) จากนั้นชั่งตัวกลางดูดซับ SBA-15 จำนวน 0.05 กรัม ใส่ลงไปในตัวอย่งน้ำที่มี MT ความเข้มข้นต่างๆ
- 3) ควบคุมพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 โดยฟอตเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
- 4) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 3.2.6.1

- 5) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
- 6) นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวิเคราะห์ MT ด้วยเครื่อง HPLC-UV
- 7) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันฟินิล ออกทิล อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต
- 8) ทำการทดลองซ้ำ

3.2.8.3 ศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ MT

- 1) เตรียมตัวอย่างน้ำที่มี MT ความเข้มข้น 0, 25, 75, 100, 200, และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่
- 2) จากนั้นชั่งตัวกลางดูดซับ SBA-15 จำนวน 0.05 กรัม ใส่ลงไปในตัวอย่างน้ำที่มี MT ความเข้มข้นต่างๆ
- 3) แปลงค่าพีเอชของน้ำตัวอย่างเท่ากับ 5, 7 และ 9 โดยฟอตเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
- 4) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 3.2.6.1
- 5) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
- 6) นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวิเคราะห์ MT ด้วยเครื่อง HPLC-UV
- 7) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันฟินิล ออกทิล อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต
- 8) ทำการทดลองซ้ำ

3.2.8.4 ศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับกรดแทนนิกบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

- 1) เตรียมตัวอย่างน้ำที่มีกรดแทนนิก ความเข้มข้น 0, 5, 15, 25, 50, 75 และ 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่
- 2) จากนั้นชั่งตัวกลางดูดซับ SBA-15 จำนวน 0.05 กรัม ใส่ลงไปในตัวอย่างน้ำที่มีกรดแทนนิกความเข้มข้นต่างๆ

- 3) ควบคุมพีเอชของสารละลายเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
- 4) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง
- 5) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
- 6) นำสารละลายที่ได้จากการกรอง และวิเคราะห์ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร
- 7) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันฟินิล ออกทิล อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต

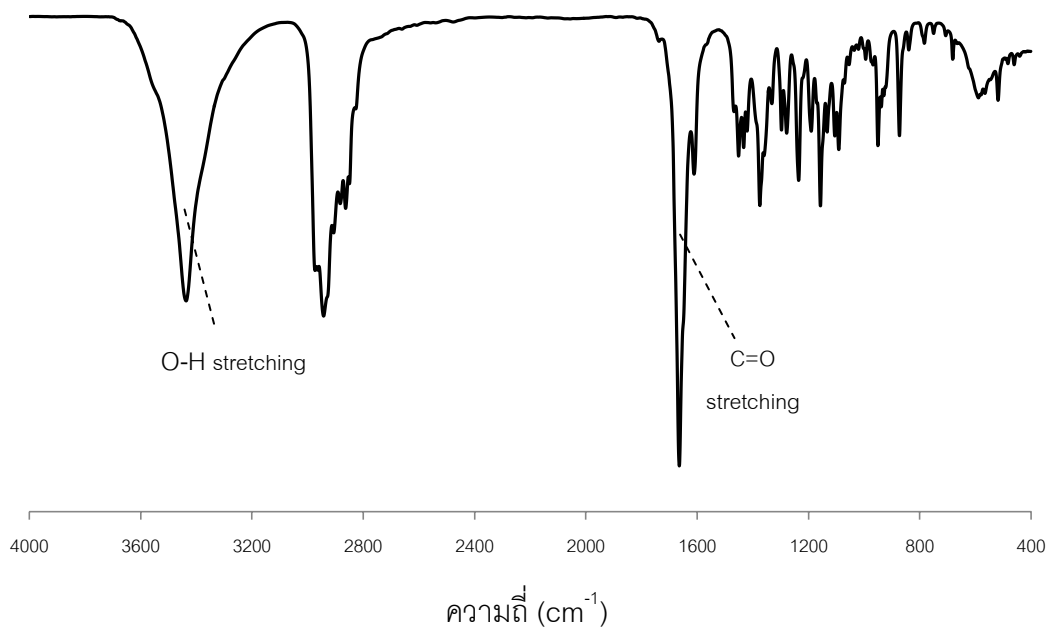
3.2.8.5 ศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ของตัวกลางดูดซับ

- 1) เตรียมตัวอย่างน้ำที่มี MT ความเข้มข้น 0, 25, 75, 100, 200, และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และเติมสารอินทรีย์ธรรมชาติได้แก่ กรดแทนนิก ที่ความเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดรูปชมพู่
- 2) จากนั้นชั่งตัวกลางดูดซับ SBA-15 จำนวน 0.05 กรัม ใส่ลงไปในตัวอย่งน้ำที่มี MT ความเข้มข้นต่างๆ
- 3) ควบคุมพีเอชของน้ำตัวอย่างเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร
- 4) นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 3.2.6.1
- 5) กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C
- 6) นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปเพิ่มความเข้มข้นด้วย SPE และวิเคราะห์ MT ด้วยเครื่อง HPLC-UV
- 7) ทำการวิเคราะห์สารอินทรีย์ธรรมชาติโดยใช้เครื่อง HPLC-UV
- 8) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-6 โดยเปลี่ยนตัวกลางดูดซับเป็น SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันฟินิล ออกทิล อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต
- 9) ทำการทดลองซ้ำ

3.2.8.6 การพิสูจน์กลไกการดูดซับพันธะไฮโดรเจนบนพื้นผิวดักกลางดูดซับ ด้วย IR Spectroscopy (FTIR)

ทำการทดลองการดูดซับ MT ในสถานะที่มีเฮกเซนเป็นสายละลาย ซึ่ง
ตัวกลางดูดซับ SBA-15 ใส่ลงไปในตัวอย่าง นำขวดตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า ควบคุม
อุณหภูมิ เท่ากับ 25 ± 2 องศาเซลเซียส กรองแยกตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C นำ
ตัวกลางดูดซับที่อิ่มตัวด้วย MT ไปวิเคราะห์ด้วย FT-IR

โดยหมู่ฟังก์ชัน O-H ของ MT จะ ปรากฏ O-H stretching ที่ 3450 cm^{-1}
และหมู่ฟังก์ชัน C=O ของ MT จะปรากฏ C=O stretching ที่ 1664 cm^{-1} (Meltzer และ Pincu,
2011)



รูปที่ 3.9 สเปกตรัม IR ของ MT

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

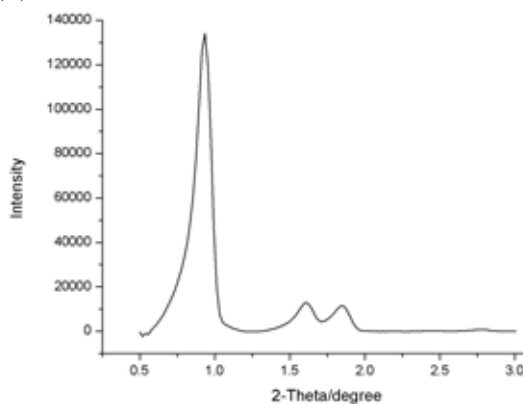
ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกต (SBA-15) และปรับปรุงพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันได้แก่ หมู่ 3-aminopropyltriethoxy (A-SBA-15) หมู่ 3-mercaptopropyltriethoxy (M-SBA-15) หมู่ triethoxyoctyl (O-SBA-15) และ หมู่ phenyltrimethoxy (P-SBA-15) โดยวิธีการต่อติดหลังกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting method) จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

4.1.1 โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับ

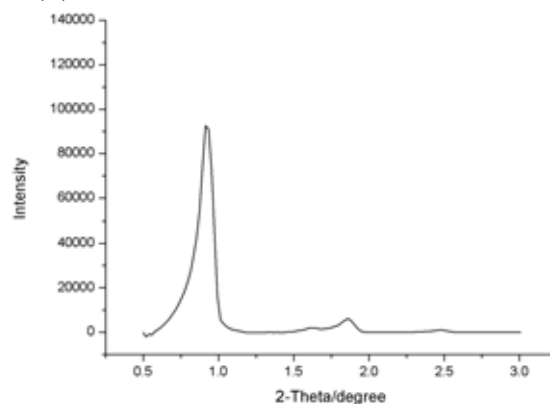
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 5 ชนิด คือ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 โดย X-Ray Powder Diffraction (XRD) ด้วยเครื่อง Rigaku DMAX 2200 powder X-ray diffractometer equipped with Cu K α radiation โดยอัตราการวิเคราะห์ 1,000 deg min⁻¹ ในช่วง 0.5° – 10.0° (2 θ) พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวกลางดูดซับทั้ง 5 ชนิดอยู่ในช่วง 2 θ = 0.5° – 3.0° ดังรูปที่ 4.1 SBA-15 ปรากฏ 3 พีคแยกกันที่ 2 θ = 0.93°, 1.59° และ 1.84° ในระนาบ (100), (110) และ (200) ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมของ SBA-15 (Wei และคณะ, 2005; Aguado และคณะ, 2009; Tao และคณะ, 2010) สำหรับ SBA-15 ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ 4 ชนิด ด้วยวิธีการต่อติดหลังกระบวนการสังเคราะห์ (Post-synthesis grafting method) จากการศึกษพบว่าปรากฏ 3 พีคแยกกันเช่นเดียวกับกับ SBA-15 ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยม แต่มีค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ (intensity) ลดลงอาจเป็นผลจากการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน ส่วน A-SBA-15 ปรากฏ 2 พีคที่เด่นชัด โดยระนาบ (110) มีค่าความเข้มของรังสีเอกซ์น้อยมากจนแทบไม่เห็น อาจเพราะเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลด้วยพันธะไฮโดรเจนบนพื้นผิวที่ทำการปรับปรุง ทำให้รูพรุนอุดตัน (Pore blockage) (Blitz และคณะ, 2007; Yokoi และคณะ, 2012) ดังรูป 4.2 นอกจากนี้ อาจเกิดการพังทลายของโครงสร้างหกเหลี่ยม จึงส่งผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ปรากฏเพียง 2

ระนาบ ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้อาจส่งผลต่อการดูดซับของ A-SBA-15 ทำให้มีการดูดซับน้อยลง เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาลดน้อยลง ปริมาตรรูพรุนลดน้อยลง

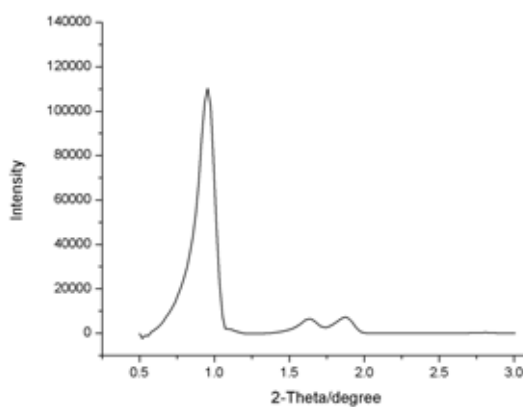
(a) SBA-15



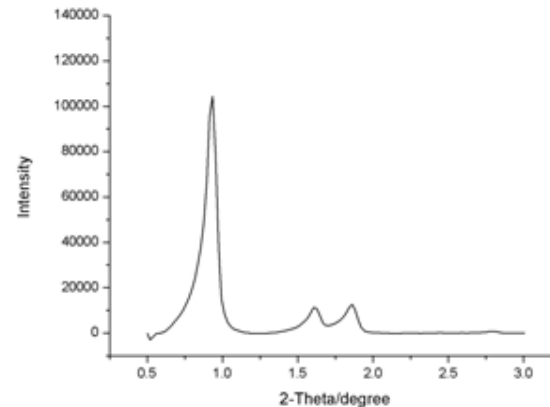
(b) A-SBA-15



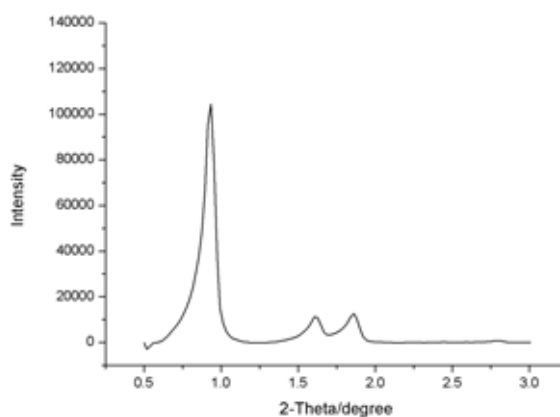
(c) M-SBA-15



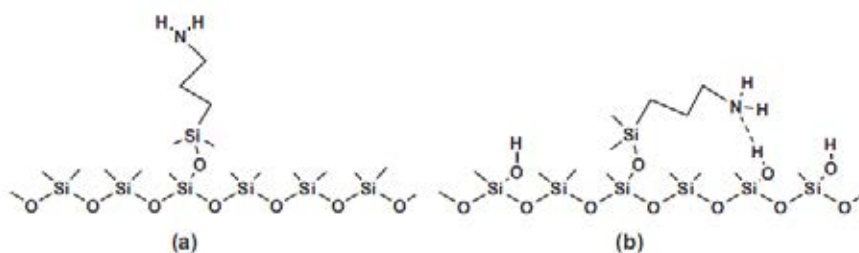
(d) O-SBA-15



(e) P-SBA-15



รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (a) SBA-15 (b) A-SBA-15 (c) M-SBA-15 (d) O-SBA-15 และ (e) P-SBA-15



รูปที่ 4.2 แสดงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอล a) ยังไม่เกิดปฏิกิริยา b) เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวดักกลางดูดซับ (Yokoi และคณะ, 2012)

4.1.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน

ทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนโดยใช้ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของก๊าซไนโตรเจน ณ อุณหภูมิจุดเดือดปกติ (77 องศาเซลวิน) โดยทั่วไปพื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณด้วยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ดังสมการ 4.1 และ 4.2

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \frac{P}{P_0} \quad 4.1$$

$$S = \frac{N_0 V_m A}{22414m} \quad 4.2$$

- เมื่อ
- V = ปริมาตรก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (ลบ.ซม. หรือ ลบ.ม.)
 - P_0 = ความดันไอหรือความดันอิ่มตัว ณ อุณหภูมิเดียวกัน (มิลลิเมตรปรอท)
 - V_m = ปริมาตรก๊าซไนโตรเจนที่คลุมพื้นที่ผิวแบบโมเลกุลชั้นเดียว (ลบ.ซม. หรือ ลบ.ม.)
 - c = ค่าจำเพาะสำหรับการดูดซับก๊าซ
 - S = พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.ซม.ต่อกรัม หรือ ตร.ม.ต่อกรัม)
 - N_0 = เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23} โมล⁻¹)
 - m = น้ำหนักของตัวกลางดูดซับ (กรัม)
 - A = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลก๊าซไนโตรเจน (1.62 \AA^2)

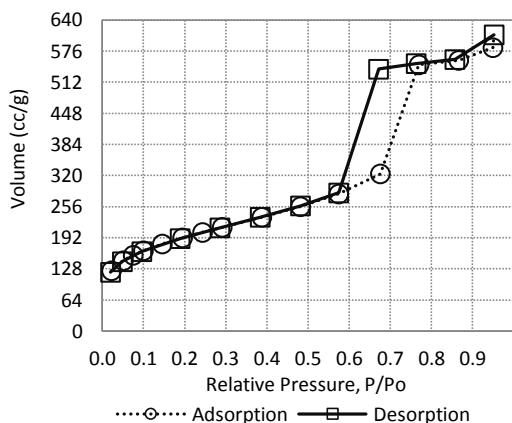
สำหรับวิธีวิเคราะห์ปริมาณรูพรุน และขนาดของรูพรุน โดยคำนวณจากสมการ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) เพื่อคำนวณการกระจายของขนาดรูพรุนจากข้อมูลการคายซับของก๊าซไนโตรเจน ดังสมการ 4.3

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2\gamma V_L}{rRT} \tag{4.3}$$

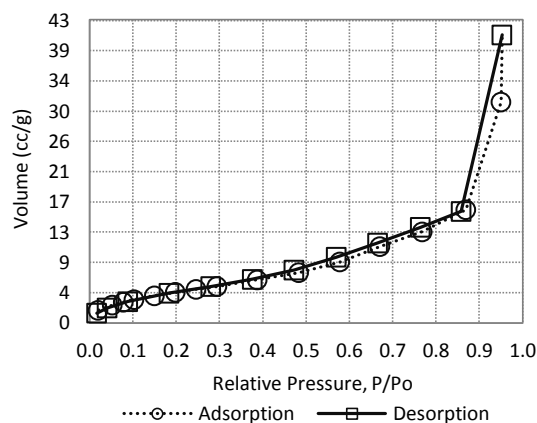
เมื่อ p_0 คือ ความดันไอ ณ อุณหภูมิเดียวกัน (มิลลิเมตรปรอท) p คือ ความดันสมดุล (มิลลิเมตรปรอท) V_L คือ ปริมาตรของของเหลว (ลบ.ซม.หรือ ลบ.ม.) และ γ คือ แรงตึงผิว (นิวตันต่อตารางเมตร)

จากรูปที่ 4.3 พบว่า ปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนลดลงเมื่อมีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของ SBA-15 > M-SBA-15 > P-SBA-15 > O-SBA-15 > A-SBA-15 ดังตารางที่ 4.1 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ SBA-15, O-SBA-15, M-SBA-15 และ P-SBA-15 เป็นไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 4 ตามทฤษฎี BET ดังรูปที่ 4.4 และเกิดฮีสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) เนื่องจากการควบแน่นในรูขนาดเล็ก (Capillary condensation) ซึ่งมักพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซพอร์สหรือรูพรุนขนาดกลาง คือมีขนาดรูพรุน 2-50 นาโนเมตร สำหรับ A-SBA-15 มีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับคล้ายชนิดที่ 2 ดังรูป 4.4 ซึ่งมักเกิดกับวัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ แต่จากกราฟของ A-SBA-15 ยังปรากฏ hysteresis loop เล็กน้อย อาจเพราะว่าโครงสร้างรูพรุนของมีโซพอร์สถูกทำลายจากการพังทลายของโครงสร้างหกเหลี่ยมทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง จึงเกิดการดูดซับได้น้อย

(a) SBA-15

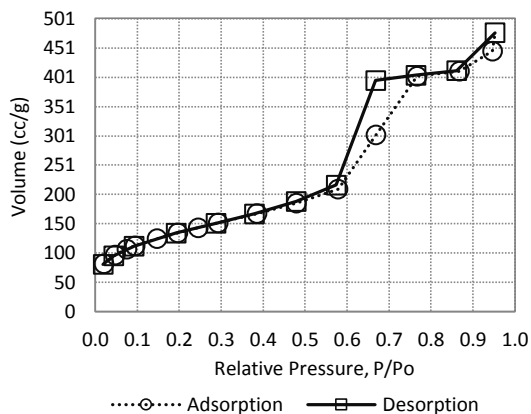


(b) A-SBA-15

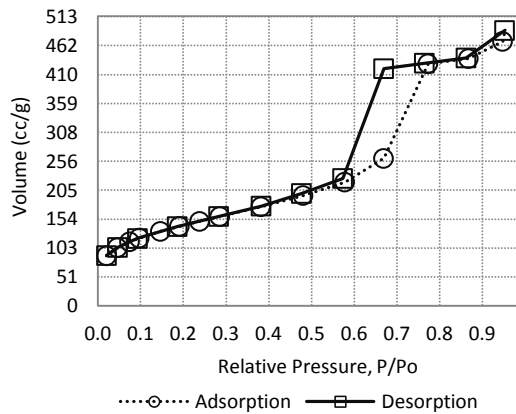


รูปที่ 4.3 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) SBA-15 (b) A-SBA-15 (c) M-SBA-15 (d) O-SBA-15 และ (e) P-SBA-15

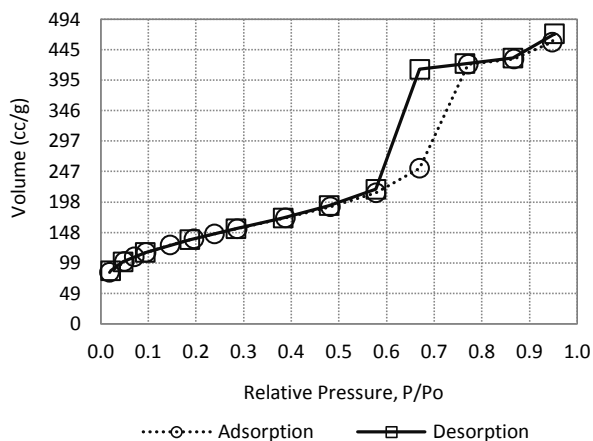
(c) M-SBA-15



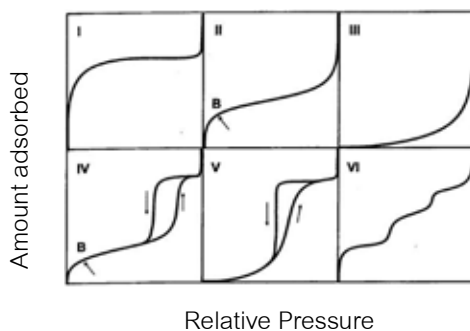
(d) O-SBA-15



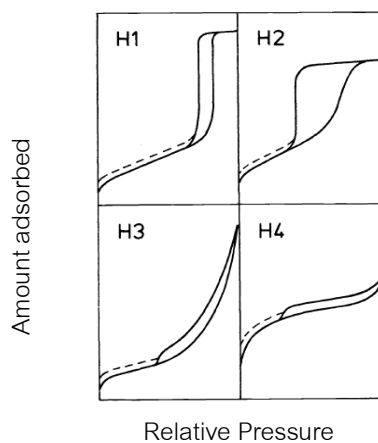
(e) P-SBA-15



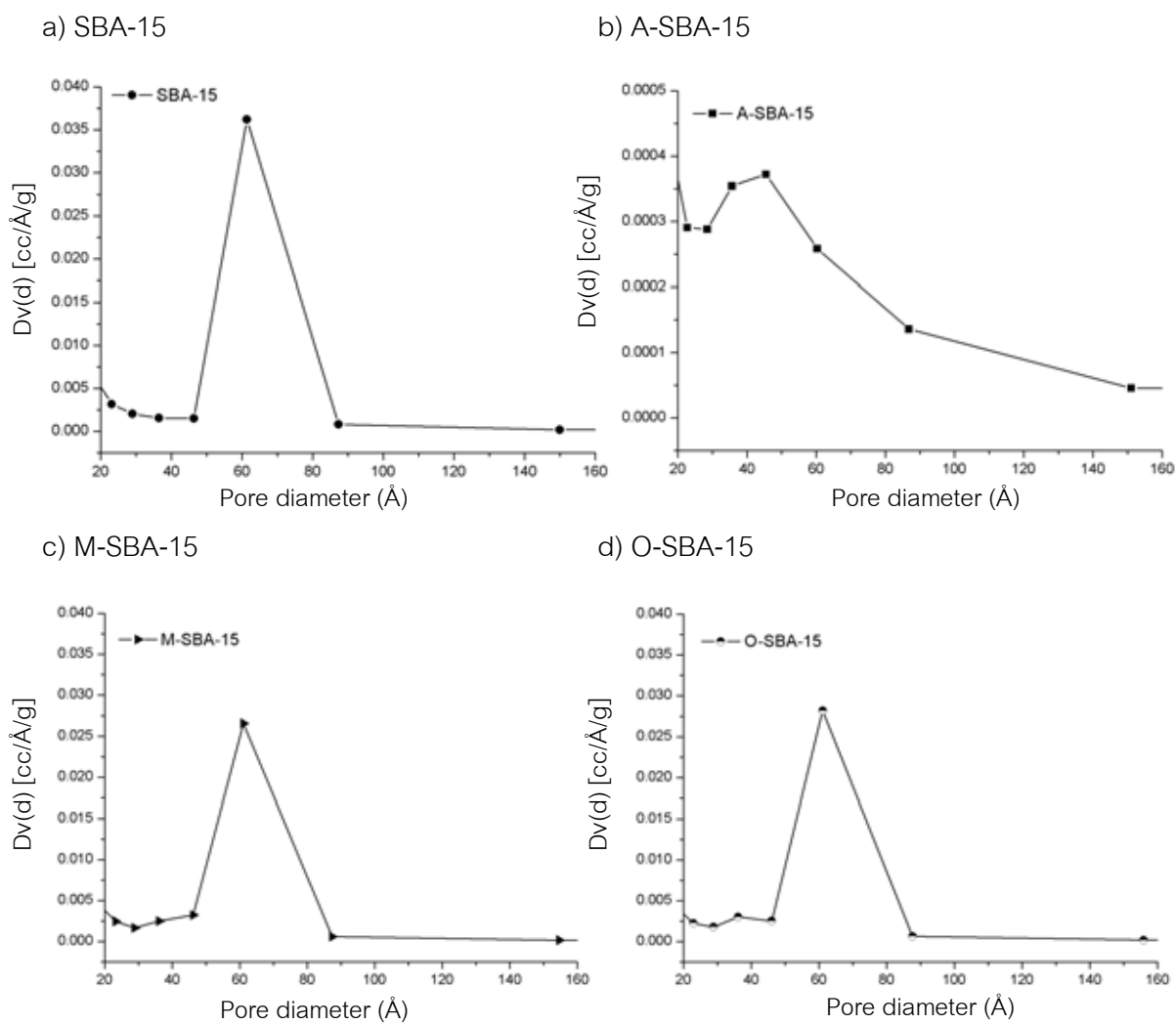
รูปที่ 4.3 (ต่อ) ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) SBA-15 (b) A-SBA-15 (c) M-SBA-15 (d) O-SBA-15 และ (e) P-SBA-15



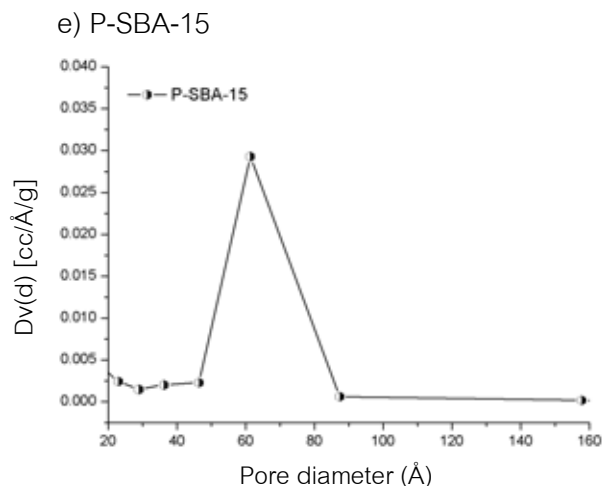
รูปที่ 4.4 การจำแนกไอโซเทอมการดูดซับก๊าซ 6 ชนิดตาม IUPAC (Sing, 1982)



รูปที่ 4.5 การจำแนกชนิดของ Hysteresis Loop ตาม IUPAC (Sing, 1982)



รูปที่ 4.6 การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) (BJH) ของ (a) SBA-15 (b) A-SBA-15 (c) M-SBA-15 (d) O-SBA-15 และ (e) P-SBA-15



รูปที่ 4.6 (ต่อ) การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) (BJH) ของ (a) SBA-15 (b) A-SBA-15 (c) M-SBA-15 (d) O-SBA-15 และ (e) P-SBA-15

จากรูปที่ 4.6 การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) สามารถคำนวณได้ด้วยสมการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) พบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 เท่ากับ 5.5, 11.4, 5.8, 5.8 และ 5.8 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับ A-SBA-15 จะเห็นว่ามีความรูพรุนที่ใหญ่กว่าตัวกลางดูดซับตัวอื่นๆ นั่นก็เพราะเกิดการพังทลายของผนังโครงสร้าง ขนาดรูพรุนจึงเกิดการขยายใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวกลางดูดซับ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 แสดงดังตารางที่ 4.1

เมื่อพิจารณาขนาดรูพรุนที่ได้กับขนาดโมเลกุล MT และขนาดโมเลกุลกรดแทนนิก จะเห็นว่าขนาดโมเลกุลของ MT นั้นกว้าง 0.0554 นาโนเมตร และยาว 1.164 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าขนาดของรูพรุนของตัวกลางดูดซับ ดังนั้นโมเลกุล MT อาจจะถูกดูดซับได้ทั้งพื้นที่ผิวภายในและพื้นที่ผิวที่ภายนอกของตัวกลางดูดซับ นอกจากนี้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่อย่างกรดแทนนิก ซึ่งกว้าง 2.7 นาโนเมตร และยาว 2.8 นาโนเมตร อาจจะถูกดูดซับได้ทั้งพื้นที่ผิวภายในและพื้นที่ผิวที่ภายนอกของตัวกลางดูดซับเช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากโมเลกุล MT นั้นมีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของกรดแทนนิก ดังนั้นโมเลกุล MT จึงอาจจะเข้าถึงพื้นที่ผิวภายในตัวกลางดูดซับได้ง่ายกว่าโมเลกุลของกรดแทนนิก

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

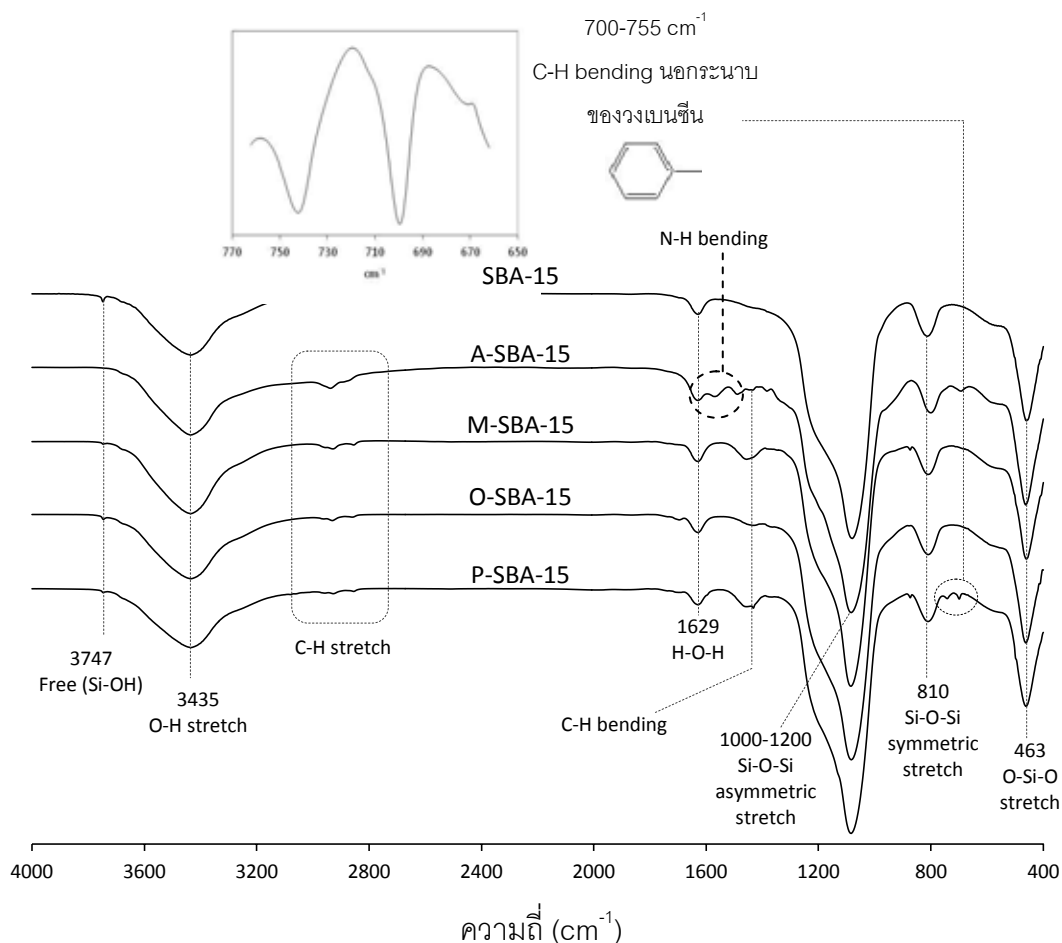
ตัวกลางดูดซับ	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (cc/g)	พื้นที่ผิว (m ² /g)
SBA-15	5.5	0.9019	661
A-SBA-15 (3-amino propyltriethoxysilane)	11.4	0.0485	17
M-SBA-15 (3-mercapto propyltriethoxysilane)	5.8	0.7257	497
O-SBA-15 (<i>n</i> -octyl dimethylchlorosilane)	5.8	0.6893	472
P-SBA-15 (phenyltrimethoxysilane)	5.8	0.7071	484

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ได้แก่ SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 มีขนาดรูพรุนที่ใกล้เคียงกัน แต่ A-SBA-15 นั้นมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น ซึ่งใหญ่กว่าขนาดโมเลกุล MT ประมาณ 11 เท่า และมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าชนิดอื่นมาก ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อ การดูดซับทำให้เกิดการดูดซับในบริเวณจำเพาะได้น้อย และมีโอกาสที่จะคาย MT ออกมาได้ง่าย

4.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ SBA-15 และ SBA-15 ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้แก่ A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) โดยสารอินทรีย์จะดูดกลืนรังสี IR เข้าไปเพื่อทำให้เกิดการสั่น การยืด (Stretching) และการงอ (Bending) ของพันธะภายในโมเลกุลในช่วงความถี่ต่างๆ แล้วให้สเปกตรัมออกมา สเปกตรัมที่ได้

จะแตกต่างกันตามชนิดของสารอินทรีย์ในโมเลกุล การดูดกลืนรังสี IR ของหมู่ฟังก์ชันจะเกิดที่ช่วงความถี่ที่เสมอ แสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 สเปกตรัม IR ของ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15

จากการวิเคราะห์สเปกตรัม IR จากรูปที่ 4.7 พบว่า SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 ปรากฏสเปกตรัมที่สำคัญเหมือนกันที่ความถี่ 3747 cm^{-1} ทุกตัวกลางดูดซับ มีลักษณะเป็นสัญญาณแหลมของหมู่ซิลานอลอิสระ (Si-OH) และในช่วงความถี่ $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ ปรากฏแถบสเปกตรัมของ O-H stretching ของหมู่ซิลานอล จึงสามารถบ่งชี้ได้ว่าตัวกลางดูดซับทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิว สำหรับสเปกตรัมที่มีลักษณะเป็นแถบกว้างในช่วงความถี่ $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ เป็นสเปกตรัมของ Si-O-Si stretching แบบอสมมาตรซึ่งจะมีความเข้มข้นสูงกว่า Si-O-Si stretching แบบสมมาตรซึ่งพบที่ความถี่ 810 cm^{-1}

และที่ความถี่ 463 cm^{-1} เป็นสเปกตรัมของ O-Si-O ซึ่งแสดงถึงโครงร่างซิลิกาของตัวกลางดูดซับทั้งหมด

- SBA-15 ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ชนิดต่างๆ นั้น ปรากฏสเปกตรัมของแอลเคน C-H stretching ที่ความถี่ต่ำกว่า 3000 cm^{-1} และ C-H bending ของ $-\text{CH}_2-$ ที่ช่วงความถี่ $1445-1485\text{ cm}^{-1}$ เป็นผลจากการต่อติดหมู่ฟังก์ชันจึงไม่ปรากฏในสเปกตรัม IR ของ SBA-15

- A-SBA-15 ที่ต่อติดหมู่อะมิโน ปกติแล้วจะปรากฏสเปกตรัมของ N-H stretching ของเอมีนปฐมภูมิ (RNH_2) มีลักษณะเป็นสเปกตรัม 2 แถบที่ความถี่ $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ และ N-H bending ที่ความถี่ $1580-1650\text{ cm}^{-1}$ มีความเข้มของพีคต่ำ อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถบอกถึงการมีหมู่อะมิโนบนพื้นผิว A-SBA-15 ได้อย่างเด่นชัด อาจเพราะถูกบดบังจากพีคใหญ่ของหมู่ซิลานอล (Si-OH) บนพื้นผิว

- M-SBA-15 ที่ต่อติดกับหมู่เมอร์แคปโตนั้น ยังไม่สามารถบอกถึงการมีอยู่ของหมู่เมอร์แคปโตบนพื้นผิว M-SBA-15 ได้อย่างเด่นชัดได้เช่นกัน ซึ่งจะปรากฏสเปกตรัมความเข้มขั้นต่ำของ S-H stretching ที่ความถี่ $2490-2580\text{ cm}^{-1}$ เพื่อเป็นการยืนยันผลการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและเมอร์แคปโตจึงต้องทำการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วย

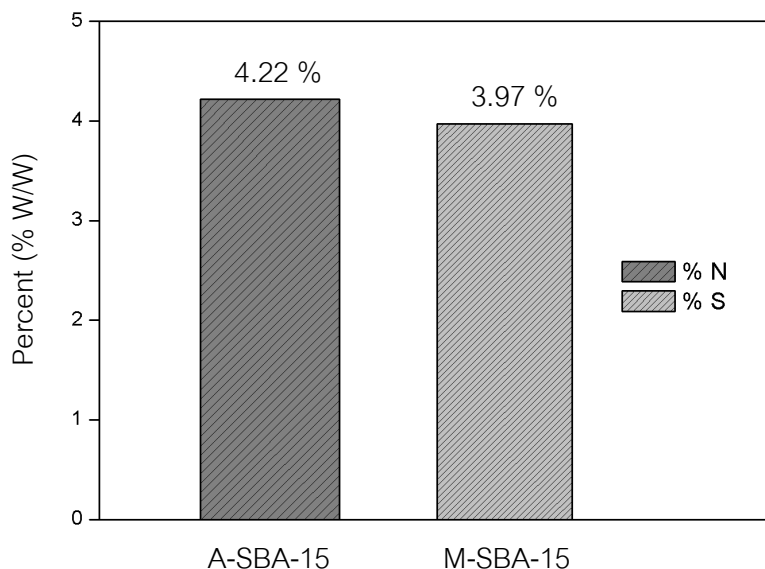
- O-SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ออกทิล ปรากฏสเปกตรัมของ C-H stretching ที่ความถี่ต่ำกว่า 3000 cm^{-1} และ C-H bending ที่ความถี่ 1433 cm^{-1}

- P-SBA-15 ที่ต่อติดหมู่ฟีนิล ปรากฏสเปกตรัมของการงอของวงเบนซีนของ C-H bending ที่ความถี่ช่วง $700-750\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงลักษณะโครงสร้างของวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

4.1.4 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง CHNS analyzer เพื่อยืนยันผลของการต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ จากรูปที่ 4.8 พบว่า A-SBA-15 มีปริมาณธาตุไนโตรเจนเท่ากับ เท่ากับ 4.22 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%w/w) หรือ $0.018\text{ }\mu\text{mol}_\text{N}.\text{m}^{-2}$ และ M-SBA-15 มีปริมาณธาตุซัลเฟอร์เท่ากับ 3.97 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%w/w) หรือ $2.49\text{ }\mu\text{mol}_\text{S}.\text{m}^{-2}$ เมื่อพิจารณาผลของการวิเคราะห์ปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ร่วมกับ FTIR สามารถชี้ได้ว่าตัวกลางดูดซับที่

สังเคราะห์ได้ถูกต่อติดด้วยหมู่อะมิโน (A-SBA-15) และหมู่เมอร์แคปโต (M-SBA-15) บนพื้นผิวดักกลางดูดซับ



รูปที่ 4.8 ปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ของ A-SBA-15 และ M-SBA-15

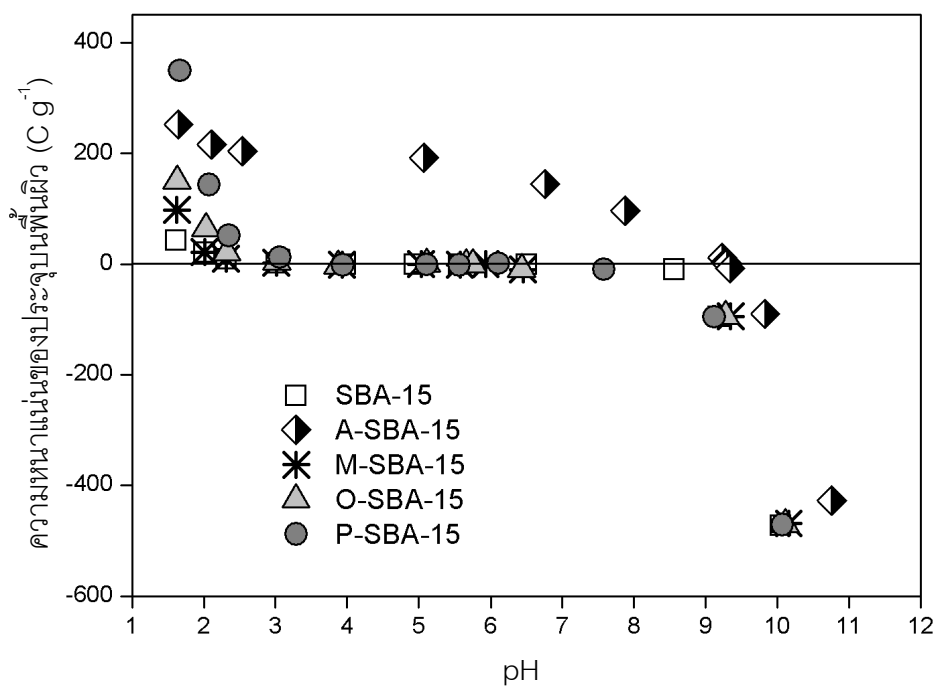
จากการยืนยันผลการต่อติดหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) และการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ว่าการต่อติดหมู่ฟังก์ชันนั้นเป็นผลสำเร็จ

4.1.5 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิว

จากการปรับปรุงพื้นผิวดักกลางดูดซับด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่แตกต่างกัน มีผลทำให้ค่า pHzpc ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดแตกต่างกันไป

ความเป็นประจุของพื้นผิวดักกลางดูดซับที่ค่าพีเอชต่างๆแสดงดังรูปที่ 4.9 ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 มีค่าพีเอชที่ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (pHzpc) เท่ากับ 4.9, 9.3, 5.0, 5.1, 5.1 และ 6.11 ตามลำดับ ซึ่งเป็นช่วงที่ประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวเท่ากัน ดังตารางที่ 4.2

ที่ pH ของสารละลายต่ำกว่าค่า pHzpc บริเวณพื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีสภาพประจุเป็นบวก เนื่องจากมีการได้รับโปรตอน ที่ pH ของสารละลายสูงกว่าค่า pHzpc บริเวณพื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีสภาพประจุเป็นลบ เนื่องจากมีการสูญเสียโปรตอน



รูปที่ 4.9 ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ (ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

ตารางที่ 4.2 ค่า pHzpc ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ตัวกลางดูดซับ	หมู่ฟังก์ชัน	pHzpc
SBA-15	ซิลานอล	4.9
A-SBA-15	อะมิโน	9.3
M-SBA-15	เมอร์แคปโต	5.0
O-SBA-15	ออกทิล	5.1
P-SBA-15	ฟีนิล	6.1

4.1.6 การวิเคราะห์สมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ

จากการศึกษาสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับจากการวัดค่ามุมสัมผัส (Contact angle) จากงานวิจัยต่างๆ ก่อนหน้านี้ที่มีหมู่ฟังก์ชันใกล้เคียงกัน โดยที่ตัวกลางดูดซับใดมีค่ามุมสัมผัสที่เล็กกว่าจะบ่งชี้ว่าพื้นผิวของตัวกลางดูดซับนั้นแสดงสมบัติชอบน้ำ

มากกว่า โดยค่ามุมสัมผัสของแต่ละตัวกลางดูดซับเป็นดังต่อไปนี้ O-SBA-15 > M-SBA-15 > P-SBA-15 > SBA-15 > A-SBA-15 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.3 จากค่ามุมสัมผัสทำให้สามารถแบ่งชนิดของตัวกลางดูดซับได้ 2 ชนิด คือ ตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ ได้แก่ SBA-15 และ A-SBA-15 ชนิดที่สองคือตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ ได้แก่ M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15

ตารางที่ 4.3 ค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

ตัวกลางดูดซับ	ค่ามุมสัมผัส	อ้างอิง
SBA-15	44.19	Prarat และคณะ, 2011
A-SBA-15	44.18	Prarat และคณะ, 2011
M-SBA-15	89.65	Prarat และคณะ, 2011
O-SBA-15	89.83	Prarat และคณะ, 2011
P-SBA-15	77	Hongsawat, 2012

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

ตัวกลางดูดซับ	หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (cc/g)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	pH _{zpc}	ความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ
SBA-15	ซิลานอล	5.5	0.9019	661.69	4.9	ชอบน้ำ
A-SBA-15	อะมิโน	11.4	0.0485	17.06	9.3	ชอบน้ำ
M-SBA-15	เมอร์แคปโต	5.8	0.7257	497.58	5.0	ไม่ชอบน้ำ
O-SBA-15	ออกทิล	5.8	0.6893	472.28	5.1	ไม่ชอบน้ำ
P-SBA-15	ฟีนิล	5.8	0.7071	484.46	6.1	ไม่ชอบน้ำ
PAC*	คาร์บอนิล ฟีนิล และอื่นๆ	1.9	0.28	980	9.5	ไม่ชอบน้ำ

*Punyapalukul และคณะ, 2006

4.2 การศึกษาการย่อยสลายของ MT ที่พีเอช 5, 7 และ 9

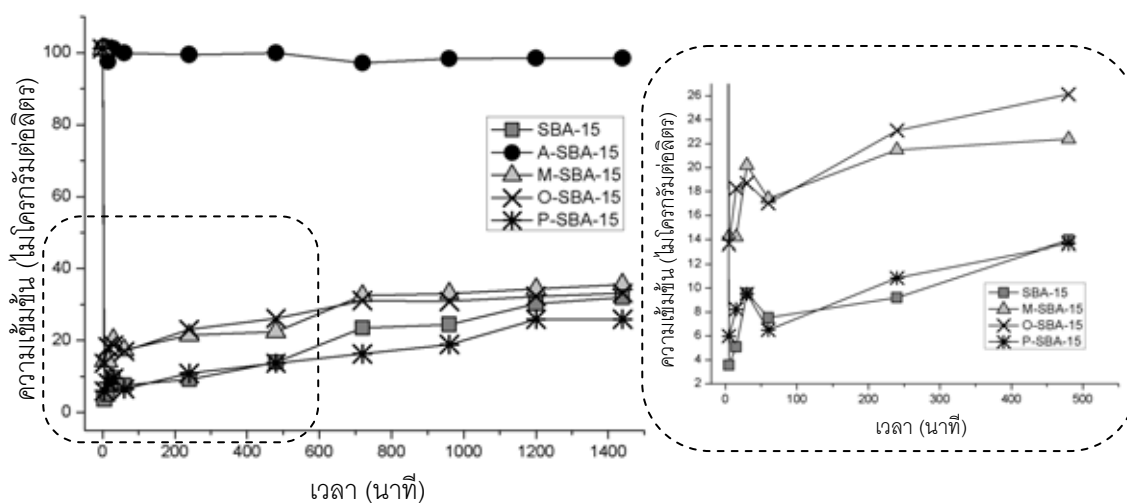
จากการศึกษาการย่อยสลายของ MT ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ที่พีเอช 5, 7 และ 9 และการศึกษาการย่อยสลายของ MT ด้วยแสงธรรมชาติและแสงจากหลอดไฟในห้องปฏิบัติการ (Photodegradation) โดยทำการทดลองแบบที่ละเทโดยไม่มีการใช้ตัวกลางดูดซับใดๆ ที่ความเข้มข้น MT 75, 100, 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร ควบคุมค่าพีเอชของสารละลาย MT ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร จากการพบว่าในช่วงเวลาดังแต่เริ่มต้นจนกระทั่ง 24 ชั่วโมง ไม่เกิดการสูญเสีย MT ในระบบ (ภาคผนวก ง) ดังนั้นจึงไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและไม่เกิดการย่อยสลายของ MT ด้วยแสงจากธรรมชาติและแสงจากหลอดไฟในห้องปฏิบัติการ

4.3 การศึกษากระบวนการดูดซับฮอร์โมน 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

4.3.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับ 5 ชนิด ได้แก่ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้น MT 100 ไมโครกรัมต่อลิตร ควบคุมค่าพีเอชของสารละลาย MT เท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร ใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อสารละลาย MT เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร ควบคุมอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 220 รอบต่อนาที เก็บตัวอย่าง MT ตั้งแต่เวลา 0 ถึง 24 ชั่วโมง สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่เหลืออยู่ (ไมโครกรัมต่อลิตร) ในสารละลายเทียบกับเวลา (นาที) ดังรูปที่ 4.9 จากรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าตัวกลางดูดซับทุกชนิด ยกเว้น A-SBA-15 เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วมากภายในเวลา 5 นาที ทำให้ไม่สามารถเก็บตัวอย่างในช่วงเวลาดังกล่าวของการทดลองที่ความเข้มข้นของ MT นั้นลดลงอย่างรวดเร็วมาก และความเข้มข้นลดลงจนต่ำที่สุด หลังจากนั้นตัวกลางดูดซับจะคาย MT ออกมาเรื่อยๆ จนกระทั่งเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 20 ชั่วโมง ส่วนตัวกลางดูดซับ A-SBA-15 ไม่เกิดการดูดซับ อาจเพราะว่า A-SBA-15 เป็นตัวกลางตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำและมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยมากเท่ากับ 17.06 ตรม.ต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนน้อย 0.0485 มิลลิลิตรต่อกรัม จึงส่งผลทำ

ให้การดูดซับในบริเวณจำเพาะได้น้อยมาก และเนื่องจากขนาดรูพรุนของ A-SBA-15 มีขนาดใหญ่
มาก 11.4 นาโนเมตร จึงอาจเกิดการคาย MT ออกมาได้ง่ายจนกระทั่งไม่มีการดูดซับ



รูปที่ 4.10 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ได้แก่ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

การคายซับของ MT นั้นเกิดขึ้นกับทุกตัวกลางดูดซับ ยกเว้น A-SBA-15 การคายซับที่เกิดขึ้นอาจเป็นเพราะมีการแพร่ของ MT ออกจากรูพรุนของตัวกลางดูดซับ เมื่อโมเลกุล MT แพร่เข้ามายังภายในรูพรุนของตัวกลางดูดซับอย่างรวดเร็ว ทันทึที่โมเลกุลสัมผัสกับพื้นผิวจะเกิดการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งเป็นการดูดซับที่อ่อนทำให้เกิดการย้อนกลับของ MT ได้ หรืออีกกรณีคือโมเลกุลไม่ได้ดูดซับกับพื้นผิว แต่การคายซับที่เกิดขึ้นไม่ได้เกิดแบบสมบูรณ่นั้นคือยังมีโมเลกุลของ MT บางส่วนที่เกิดการดูดซับ ซึ่งอาจเป็นการดูดซับที่แข็งแรงขึ้นของโมเลกุล MT กับพื้นผิวดังกล่าว (Bui และคณะ 2009) แต่ MT อีกส่วนหนึ่งไม่ได้เกิดพันธะกับพื้นผิวดังกล่าวทำให้เกิดการคายซับเมื่อเวลาผ่านไป การคายซับของ MT แต่ละตัวกลางดูดซับนั้นมีปริมาณแตกต่างกัน SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 มีปริมาณการคายซับเท่ากับ 26.73, 20.12, 18.64 และ 19.92 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าการคายซับของแต่ละตัวกลางดูดซับไม่ได้เกิดการคาย MT ออกมาจนหมด ยังมีบางส่วนที่ถูกดูดซับในตัวกลางดูดซับตัวกลางดูดซับชนิด SBA-15 ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวชนิดชอบน้ำมีแนวโน้มในการคาย MT สูงกว่าตัวกลางดูดซับอื่นอีก 3 ประเภทที่มีหมู่ฟังก์ชันชนิดไม่ชอบน้ำ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าผลของความชอบ

น้ำและไม่ชอบน้ำของทั้งตัวกลางดูดซับส่งผลต่อการคายซับออกจากโครงสร้างรูพรุนของตัวกลางดูดซับ โมเลกุล MT เป็นโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ เนื่องจากไม่มีขั้วและละลายน้ำได้น้อย จึงมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำมากกว่า ถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำอย่าง SBA-15

ตารางที่ 4.5 ปริมาณการคายซับ MT ของแต่ละตัวกลางดูดซับที่ความเข้มข้น MT 100 ไมโครกรัมต่อลิตร

ตัวกลางดูดซับ	ปริมาณการคายซับ (ไมโครกรัมต่อลิตร)
SBA-15	26.73
M-SBA-15	20.12
O-SBA-15	18.64
P-SBA-15	19.92

การนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาจุลผลศาสตร์ในการดูดซับของตัวกลางดูดซับทั้ง 4 ชนิดมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นเพื่อศึกษาเปรียบเทียบการเข้ากันได้ของสมการจุลผลศาสตร์อันดับ 1 เสมือนและอันดับ 2 เสมือนนั้นไม่สามารถดำเนินการได้ เนื่องจากไม่สามารถเก็บข้อมูลในช่วงเวลาเริ่มต้นที่ความเข้มข้นลดลงอย่างรวดเร็วได้ทัน และมีการคาย MT ออกจากตัวกลางดูดซับจึงทำให้ความเข้มข้นคงเหลือเพิ่มขึ้นระหว่างการทดลอง ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวไม่สอดคล้องกับสมมติฐานเบื้องต้นของสมการทั้งสองดังกล่าวดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามได้ลองนำข้อมูลจุลผลศาสตร์ที่ได้มาประยุกต์ใช้ในสมการจุลผลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนพบว่าค่า k_2 ติดลบ ซึ่งเกิดจากการคายซับ (ดังตารางที่ 4.6) ดังนั้นในกรณีนี้สมการจุลผลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและจุลผลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนอาจไม่เหมาะสมกับการวิเคราะห์เชิงจุลผลศาสตร์การดูดซับของ MT บนตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิดที่ทำการศึกษา

เนื่องจากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นต่ำ (100 ไมโครกรัมต่อลิตร) นั้นไม่สามารถทำได้ จึงทำการทดลองศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ในช่วงความเข้มข้นที่สูง (15 มิลลิกรัมต่อลิตร) ขึ้นเพื่อศึกษาการลดลงของความเข้มข้น MT ตามระยะเวลา

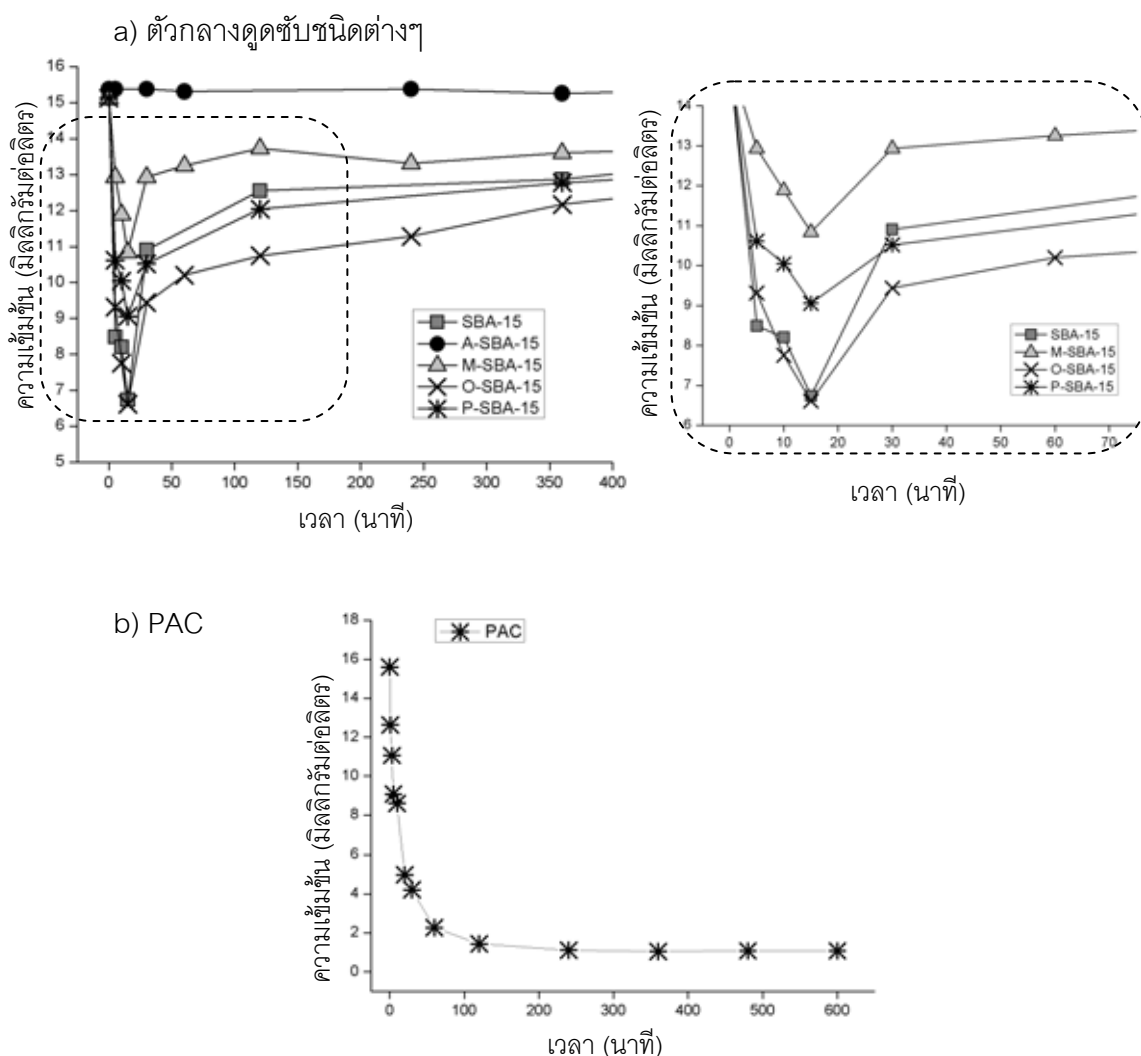
ตารางที่ 4.6 ค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ 100 ไมโครกรัมต่อลิตร

ตัวกลางดูดซับ	$q_{e, \text{exp}}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน Pseudo-Second-Order		
		$q_{e, \text{cal}}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2
SBA-15	68.06	69.44	-0.0075	0.9945
A-SBA-15	-	-	-	-
M-SBA-15	64.41	64.52	-0.0057	0.9978
O-SBA-15	66.83	67.11	-0.0037	0.9992
P-SBA-15	74.11	75.19	-0.0053	0.9956

4.3.1.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT) ที่ความเข้มข้นสูง

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับสังเคราะห์ทั้ง 5 ชนิดและ PAC ที่ความเข้มข้นสูง โดยทำการทดลองเช่นเดียวกับจลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นต่ำ แต่ใช้ความเข้มข้นของ MT เริ่มต้นเท่ากับ 15 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่เนื่องจากความเข้มข้นดังกล่าวสูงกว่าค่าความสามารถในการละลายน้ำของ MT (ค่าความสามารถในการละลายน้ำเท่ากับ 3.4 มิลลิกรัมต่อลิตร) จึงทำการเตรียมสารละลาย MT ในตัวทำละลายเมทานอลก่อน แล้วจึงเจือจางด้วยสารละลายฟอสเฟสบัฟเฟอร์ในภายหลังเมื่อต้องการเตรียมสารละลาย MT 15 มิลลิกรัมต่อลิตร ในการทดลองนี้ใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับต่อสารละลาย MT เท่ากับ 1 กรัมต่อลิตร แต่สำหรับ PAC ใช้อัตราส่วนของปริมาณ PAC ต่อสารละลาย MT เท่ากับ 0.5 กรัมต่อลิตร

จากรูปที่ 4.11 จะเห็นว่าตัวกลางดูดซับทุกชนิด ยกเว้น A-SBA-15 เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วภายในเวลา 10 นาที และความเข้มข้นลดลงจนต่ำที่สุด หลังจากนั้นตัวกลางดูดซับจะคาย MT ออกมา จนกระทั่งเริ่มเข้าสู่สมดุล ส่วนตัวกลางดูดซับ A-SBA-15 ไม่เกิดการดูดซับ เช่นเดียวกับการทดลองที่ความเข้มข้นต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับ PAC พบว่าความเข้มข้นของ MT ลดลงเรื่อยๆจนเข้าสู่สมดุลภายใน 2 ชั่วโมง โดย PAC ไม่เกิดการคาย MT ออกมา อาจเพราะว่า PAC มีพื้นที่ผิวสูง และบนพื้นผิวของ PAC นั้นซับซ้อนประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลาย จึงดูดซับ MT ได้ดี และเกิดพันธะที่แข็งแรง



รูปที่ 4.11 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ที่ความเข้มข้นสูง a) บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ และ b) PAC (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

ปริมาณการคายซึบของ MT แต่ละตัวกลางดูดซึบนั้นมีปริมาณแตกต่างกัน โดย SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 มีปริมาณการคายซึบเท่ากับ 7.34, 2.77, 6.58 และ 4.26 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.7 จะเห็นว่าตัวกลางดูดซึบชนิด SBA-15 มีแนวโน้มในการคายซึบสูงกว่าตัวกลางดูดซึบอื่นอีก 3 ประเภท เช่นเดียวกันกับการทดลอง จลนพลศาสตร์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลไม่ชอบน้ำของ MT มีแนวโน้มที่จะถูกดูดซึบบนพื้นผิวตัวกลางดูดซึบชนิดไม่ชอบน้ำได้อีกกว่า

ตารางที่ 4.7 ปริมาณการคายซึบ MT ของแต่ละตัวกลางดูดซึบที่ความเข้มข้น MT 15 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตัวกลางดูดซึบ	ปริมาณการคายซึบ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
SBA-15	7.34
M-SBA-15	2.77
O-SBA-15	6.58
P-SBA-15	4.26

เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซึบที่ความเข้มข้นสูง มาศึกษาการเข้ากันได้กับสมการทางคณิตศาสตร์ทั้งสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและอันดับที่ 2 เสมือน เช่นเดียวกันกับในกรณีการศึกษาจลนพลศาสตร์ที่ความเข้มข้นต่ำ พบว่าไม่สามารถทำได้ เนื่องจากไม่สามารถเก็บข้อมูลในช่วงเวลาเริ่มต้นที่ความเข้มข้นลดลงอย่างรวดเร็วได้ทัน และมีการคาย MT ออกจากตัวกลางดูดซึบ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อลองนำสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือนมาประยุกต์ใช้แล้วตัวกลางดูดซึบสังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิดยังคงมีค่า k_2 ติดลบเช่นเดียวกับที่ความเข้มข้นต่ำ ซึ่งเกิดจากการคายซึบ (ดังตารางที่ 4.8)

สำหรับ PAC เมื่อนำข้อมูลจากการศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซึบที่ความเข้มข้นสูง มาคำนวณทางคณิตศาสตร์เปรียบเทียบกับสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน พบว่าข้อมูลของ PAC ที่ได้เหมาะสมกับสมการดังกล่าว โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9999 และค่า

ความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกันคือ 14.52 และ 14.64 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ มีค่า k_2 เท่ากับ 0.0097 ดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆที่ความเข้มข้นสูง

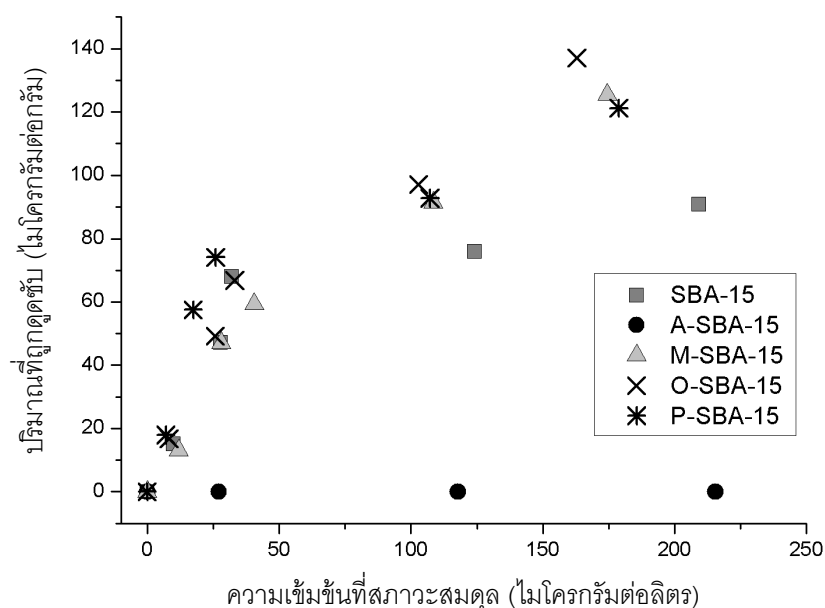
ตัวกลางดูดซับ	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g^{-1})	จลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน Pseudo-Second-Order		
		$q_{e, \text{cal}}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	R^2
SBA-15	1.049	0.9768	-0.0221	0.9453
A-SBA-15	-	-	-	-
M-SBA-15	1.271	0.7138	-0.0227	0.9023
O-SBA-15	1.939	1.582	-0.0095	0.9666
P-SBA-15	1.525	1.622	-0.0243	0.9861
PAC	14.52	14.64	0.0097	0.9999

4.3.2 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT)

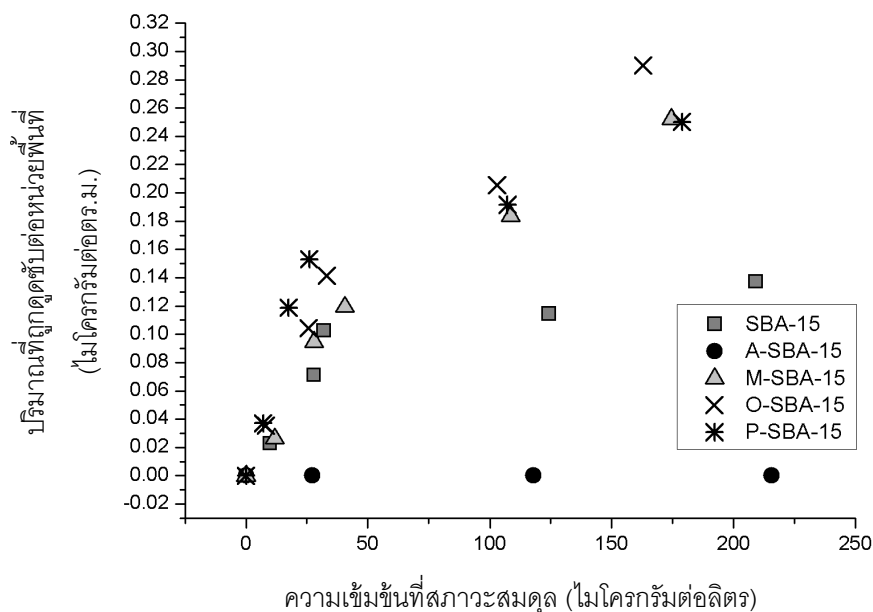
การศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับกับความเข้มข้นที่สมดุล นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาใช้ในการศึกษาปรากฏการณ์ในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับได้ด้วยเช่นกัน สมการทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับไอโซเทอมของการดูดซับมีด้วยกันหลายรูปแบบ ซึ่งในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาสมการไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง แบบแลงเมียร์ แบบฟรุนดลิช แบบชิปส์ และแบบเรดดิช-ปีเตอร์สัน

4.3.2.1 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

การศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับ MT นั้นอาศัยข้อมูลจากการทดลองสร้างไอโซเทอมของการดูดซับโดยควบคุมค่าพีเอชเท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ซึ่งตลอดการทดลอง MT เป็นสภาพเป็นกลางไม่มีประจุ (pKa ของหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้าง MT ประมาณ 10) จากการทดลองพบว่าความสามารถในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับ $O-SBA-15 \geq M-SBA-15 \geq P-SBA-15 > SBA-15 > A-SBA-15$ ตามลำดับ โดย O-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด ไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.12



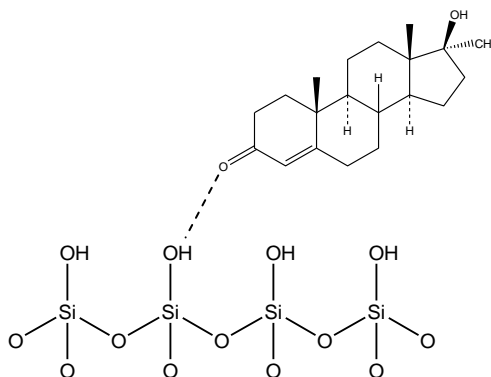
รูปที่ 4.12 ไอโซเทอมการดูดซับ MT (ต่อหน่วยน้ำหนัก 1 กรัม) บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ได้แก่ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.13 ไอโซเทอมการดูดซับ MT (ต่อหน่วยพื้นที่ 1 ตารางเมตร) บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ได้แก่ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

จากรูปที่ 4.13 แสดงไอโซเทอมการดูดซับ MT ต่อหน่วยพื้นที่ 1 ตารางเมตร เนื่องจากโครงสร้างของตัวกลางดูดซับทุกตัวนั้นเป็นโครงร่างผลึกหกเหลี่ยมมีไซพอร์สซิลิเกต SBA-15 เหมือนกัน ดังนั้นเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับต่อหน่วยพื้นที่ที่เท่ากัน จะสามารถตัดผลผลกระทบของพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนออกไปได้ ซึ่งผลการดูดซับที่ได้จะเป็นผลกระทบเฉพาะจากหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่มีพื้นที่เท่ากัน จากผลการทดลองพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะอาจไม่ใช่ปัจจัยหลักในการดูดซับ แต่เป็นผลมาจากสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ โดยตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ (O-SBA-15 > M-SBA-15 > P-SBA-15) มีความสามารถในการดูดซับ MT ต่อหน่วยพื้นที่ 1 ตารางเมตรสูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ (SBA-15 > A-SBA-15) ซึ่งผลการทดลองนั้นสอดคล้องกับระดับความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ พิจารณาจากค่ามุมสัมผัสของ O-SBA-15 \approx M-SBA-15 > P-SBA-15 > SBA-15 > A-SBA-15 ตามลำดับ โดยค่ามุมสัมผัสของ O-SBA-15, M-SBA-15, P-SBA-15, SBA-15 และ A-SBA-15 เท่ากับ 89.83, 89.65, 77, 44.19 และ 44.18 ตามลำดับ (Prarat และคณะ, 2011; Hongsawat, 2012) ตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำมีความสามารถในการดูดซับ MT สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ อาจเกิดผ่านแรงแผ่กระจายหรือแรงลอนดอน ซึ่งเป็นแรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วและพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับชนิดไม่มีขั้ว (ความไม่ชอบน้ำสูง) สำหรับ SBA-15 และ

A-SBA-15 เป็นตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ มีความสามารถในการดูดซับ MT ต่ำกว่า เพราะเกิดการแข่งขันการดูดซับระหว่างโมเลกุลน้ำและ MT บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ (Prarat และคณะ, 2011) โดยพื้นผิวชอบที่จะดูดซับน้ำมากกว่ามลสาร MT ทำให้พื้นผิวตัวกลางดูดซับ SBA-15 และ A-SBA-15 ถูกล้อมรอบไปด้วยโมเลกุลน้ำ ดังนั้นจึงดูดซับมลสาร MT ได้น้อยตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตาม SBA-15 นั้นมีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกับตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ อาจเพราะสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างของหมู่ซิลานอล (Si-OH) บนพื้นผิว SBA-15 กับหมู่ฟังก์ชันบนโครงสร้างของ MT ได้ (พันธะไฮโดรเจน) ดังรูปที่ 4.14 สำหรับ A-SBA-15 ไม่เกิดการดูดซับ MT เพราะว่าพื้นผิวมีความชอบน้ำสูงมาก เกิดการแข่งขันการดูดซับระหว่างโมเลกุลน้ำและ MT และ A-SBA-15 มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยมาก เนื่องจากบางส่วนบนพื้นผิว A-SBA-15 เกิดการจับกันระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้มีหมู่ฟังก์ชันอิสระลดลง นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการอุดตันของรูพรุน (Pore blockage) อีกด้วย ส่งผลยับยั้งการดูดซับของ MT



รูปที่ 4.14 การเกิดพันธะไฮโดรเจน

4.3.2.2 แบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ

การศึกษาแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับที่สอดคล้องกับการดูดซับ MT นั้น ทำการคัดเลือกแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับโดยนำข้อมูลจากการทดลองดูดซับ MT มาคำนวณด้วยสมการแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบต่างๆ คือ แบบเส้นตรง แลงเมียร์ ฟรุนดลิช ชิปส์ และเรดดิช-ปีเตอร์สัน เพื่ออธิบายการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับทั้ง 5 ชนิด

1) ไอโซเทอมการดูดซับแบบเส้นตรง คำนวณจากสมการ 4.3

$$q_e = K_P C_e \quad 4.3$$

เมื่อ K_p คือ ค่าคงที่สมดุลแบบเส้นตรง C_e คือ ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$) และ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$)

2) ไอโซเทอมการดูดซับของแบบแลงเมียร์ คำนวณจากสมการ 4.4

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 4.4$$

เมื่อ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$) q_m คือ ความสามารถในการดูดซับสูงสุด ($\mu\text{g g}^{-1}$) C_e คือ ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$) และ K_L คือ ค่าคงที่ของการดูดซับแบบแลงเมียร์

3) ไอโซเทอมการดูดซับของแบบฟรุนด์ลิช คำนวณจากสมการ 4.5

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4.5$$

เมื่อ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$) C_e คือ ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$) K_F คือ ค่าคงที่ของการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช และ n คือ ดัชนีชี้กำลังของการดูดซับแบบฟรุนด์ลิช

4) ไอโซเทอมการดูดซับของแบบชิปส์ คำนวณจากสมการ 4.6

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad 4.6$$

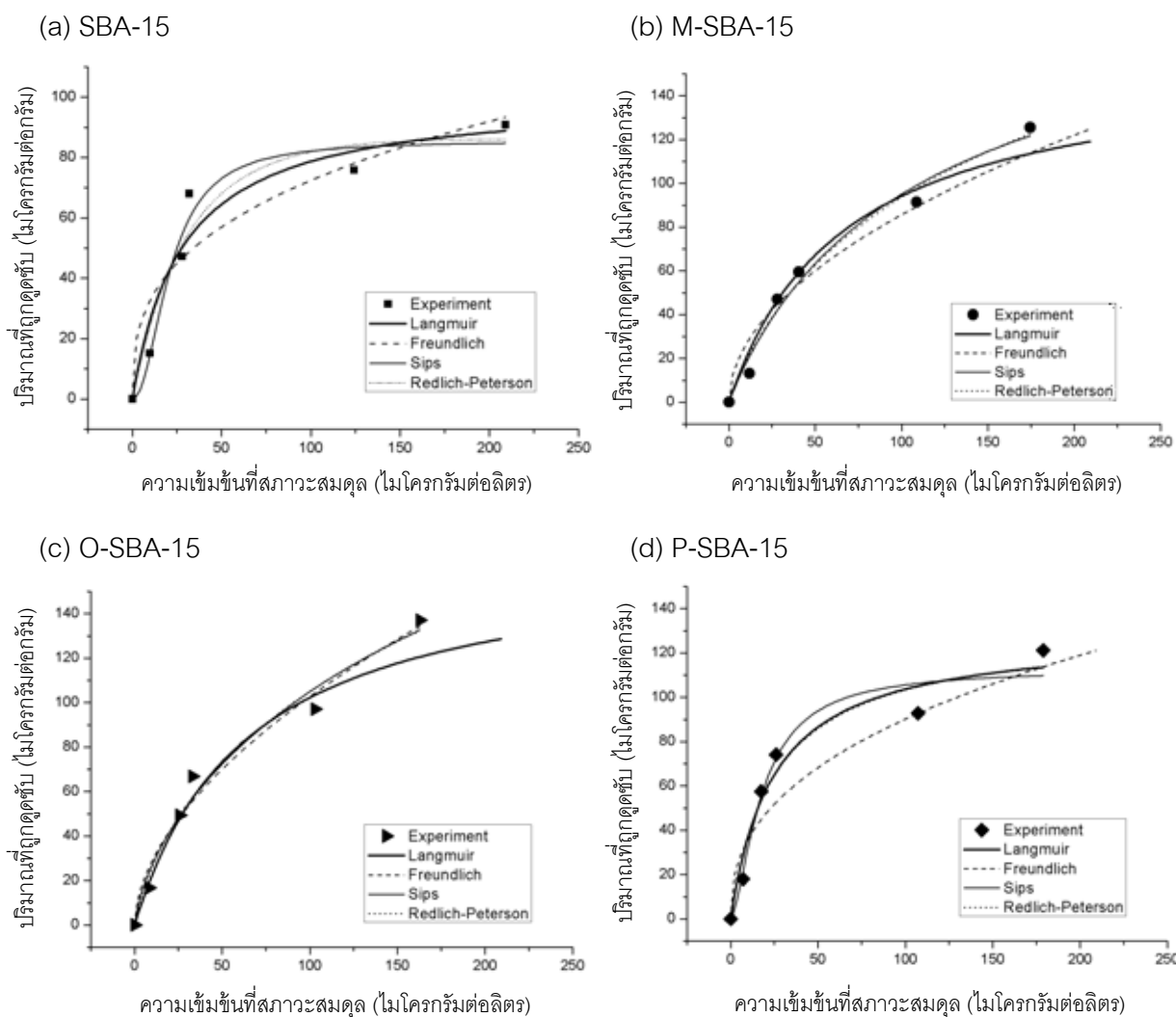
เมื่อ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$) C_e คือ ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$) K_S คือ ค่าคงที่ของการดูดซับแบบชิปส์ และ n คือ ดัชนีชี้กำลังของการดูดซับแบบชิปส์

5) ไอโซเทอมการดูดซับของเรดดิช-ปีเตอร์สัน (Redlich-Peterson Isotherm) คำนวณจากสมการ 4.7

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad 4.7$$

เมื่อ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับในสภาวะสมดุล ($\mu\text{g g}^{-1}$) C_e คือ ความเข้มข้นที่เหลือที่จุดสมดุล ($\mu\text{g L}^{-1}$) K_{RP} คือ ค่าคงที่การดูดซับของเรดดิช-ปีเตอร์สัน ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$) α คือ ค่าคงที่ ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$) $^\beta$ และ β คือ เลขชี้กำลังที่มีค่าระหว่าง 0 และ 1

การหาค่าตัวแปรไอโซเทอมการดูดซับจากสมการที่ไม่เป็นเส้นตรง (Nonlinear Equation) สามารถหาได้จากโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.0 แสดงดังตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าไอโซเทอมการดูดซับ MT ที่เหมาะสมกับ SBA-15 คือไอโซเทอมของซีปส์ มีค่า R^2 เท่ากับ 0.9445 ส่วน M-SBA-15 และ O-SBA-15 ไอโซเทอมการดูดซับที่เหมาะสมคือ ไอโซเทอมแบบเรดดิช-ปีเตอร์สัน มีค่า R^2 เท่ากับ 0.9750 และ 0.9705 ตามลำดับ ส่วน P-SBA-15 เหมาะสมกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ มีค่า R^2 เท่ากับ 0.9516 โดยรูปที่ 4.15 แสดงการเปรียบเทียบผลการคำนวณจากสมการไอโซเทอมทั้ง 4 สมการกับผลการทดลองจริง



รูปที่ 4.15 การเปรียบเทียบความเหมาะสมของแบบจำลองการดูดซับแลงเมียร์ ฟรอนด์ลิช ซีปส์ และเรดดิช-ปีเตอร์สัน จากโปรแกรม Origin เวอร์ชัน 8.0

ตารางที่ 4.9 ค่าตัวแปรไอโซเทอมการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับ SBA-15, A-SBA-15, M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15 (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

ตัวกลาง ดูดซับ	เส้นตรง		แลงเมียร์			ฟรุนดลิช			ชิปส์				เวดดลิช-ปีเตอร์สัน			
	K_p	R^2	q_m ($\mu\text{g/g}$)	K_L ($\text{L}/\mu\text{g}$)	R^2	K_F ($\text{L}/\mu\text{g}$)	n	R^2	q_m ($\mu\text{g/g}$)	K_s ($\text{L}/\mu\text{g}$)	n	R^2	K_{RP} ($\text{L}/\mu\text{g}$)	α	β	R^2
SBA-15	0.5252	0.3318	100.7	0.0356	0.9253	14.81	2.902	0.8663	85.55	0.0019	0.4866	0.9445	2.8485	0.0107	1.1825	0.9083
A-SBA-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M-SBA-15	0.7967	0.8594	157.1	0.0150	0.9685	8.166	1.959	0.9629	202.5	0.0107	1.044	0.9733	2.3099	0.0370	0.7989	0.9750
O-SBA-15	0.9224	0.4795	168.5	0.0154	0.9600	9.182	1.988	0.9606	379.2	0.0153	1.429	0.9673	4.4820	0.1564	0.6602	0.9705
P-SBA-15	0.7792	0.4795	129.2	0.0407	0.9516	14.27	2.498	0.9224	112.8	0.0113	0.6430	0.9466	5.4578	0.0478	0.9763	0.9356

จากการศึกษาแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ รูปร่างของกราฟไอโซเทอมการดูดซับสามารถบอกถึงลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ข้อมูลจากการทดลองไอโซเทอมการดูดซับเป็นข้อมูลพื้นฐานที่จำเป็นในการออกแบบ โดยไอโซเทอมการดูดซับแต่ละแบบสามารถนำมากำหนดปริมาณตัวกลางดูดซับที่ใช้ได้ โดยนำค่าตัวแปรที่ได้มาคำนวณทางคณิตศาสตร์ ตัวอย่างเช่น P-SBA-15 เหมาะสมกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์

แนวทางการประยุกต์ใช้

จากสมการสมดุลมวลสาร (Mass balance)

$$q_e \cdot M = V(C_0 - C_e) \quad 4.8$$

แทนค่า q_e ด้วยสมการไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ และจัดรูปสมการใหม่ จะได้ว่า

$$q_e \cdot M = \left(\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \cdot M = V(C_0 - C_e) \quad 4.9$$

$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_e)(1 + K_L C_e)}{q_m K_L C_e} \quad 4.10$$

เมื่อแทนค่าตัวแปรที่ได้ในสมการ 4.10 จะได้อัตราการการใช้ตัวกลางดูดซับ P-SBA-15 เมื่อทราบอัตราการไหลของน้ำเสีย (Q) ก็สามารถหาปริมาณตัวกลางดูดซับที่ใช้ต่อวัน โดยนำไปคูณกับอัตราการใช้ตัวกลางดูดซับ

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณตัวกลางดูดซับ P-SBA-15 ที่ต้องใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มี MT ปนเปื้อน เมื่อน้ำเสียเข้ามามีปริมาณ MT 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ต้องการบำบัดให้เหลือ MT 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อปริมาณน้ำเสียเท่ากับ 1 ลูกบาศก์เมตร คำนวณโดยใช้ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ ($q_m = 129.2 \mu\text{g/g}$ และ $K_L = 0.0407 \text{ L}/\mu\text{g}$)

จากสมการ 4.10 จะได้ว่า

$$\frac{M}{1000L} = \frac{(1-0.01) \frac{mg}{L} \times \left(1 + \left(0.0407 \frac{L}{\mu g} \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \times 0.01 \frac{mg}{L} \right) \right)}{129.2 \frac{\mu g}{g} \times \frac{1 mg}{1000 \mu g} \left(0.0407 \frac{L}{\mu g} \times \frac{1000 \mu g}{1 mg} \right) \times 0.01 \frac{mg}{L}}$$

$$\frac{M}{1000L} = 26.482 \frac{g}{L}$$

$$M = 26.482 \frac{g}{L} \times 1000L$$

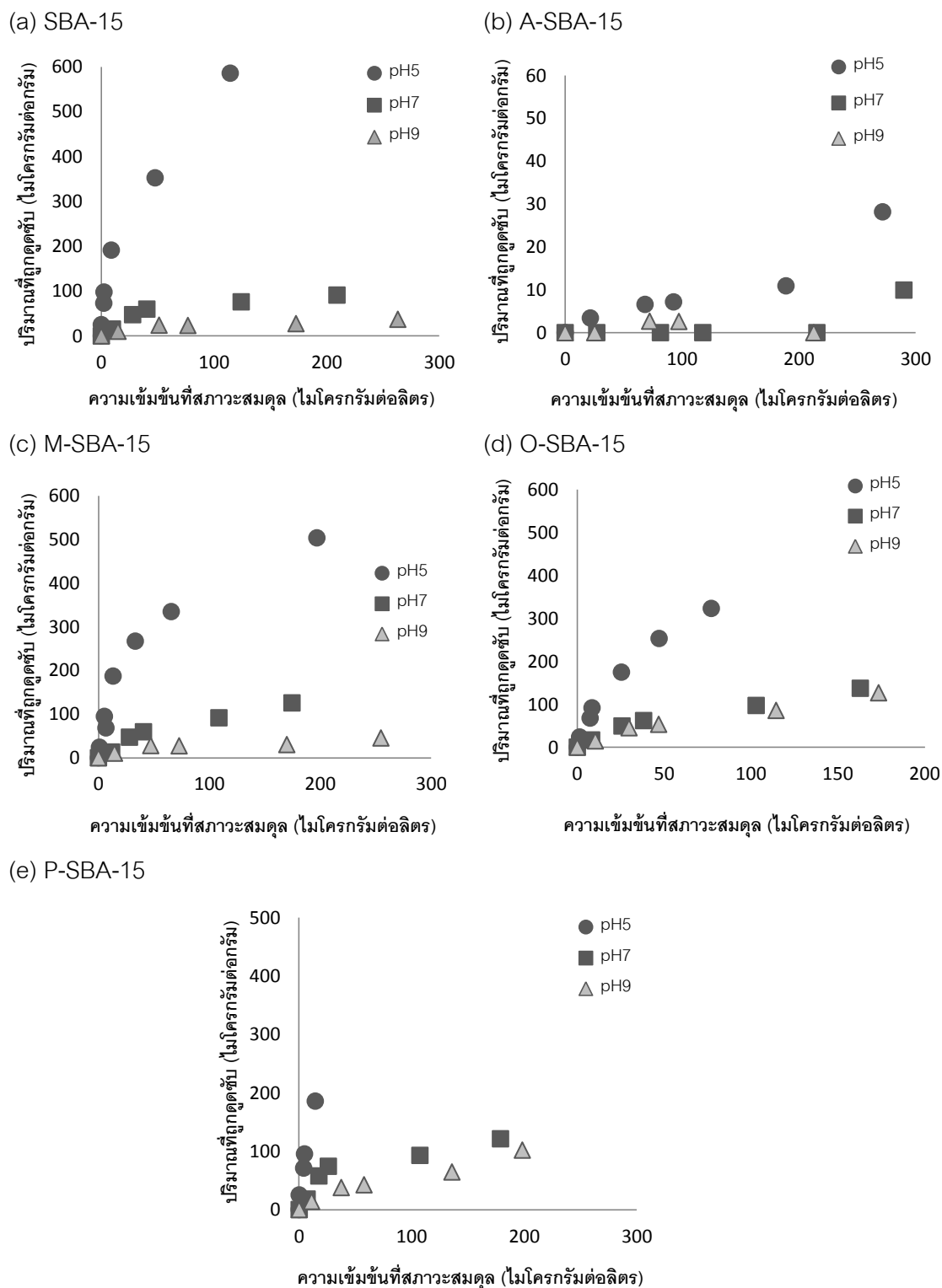
$$M = 26.482 \frac{g}{L} \times 1000L \times \frac{1}{1000} \frac{Kg}{g}$$

$$M = 26.482 Kg$$

ดังนั้นปริมาณตัวกลางดูดซับ P-SBA-15 ที่ต้องใช้ในการบำบัดน้ำเสีย MT เท่ากับ 26.482 กิโลกรัม ต่อน้ำเสีย 1 ลูกบาศก์เมตร

4.3.3 ผลของพีเอชต่อการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

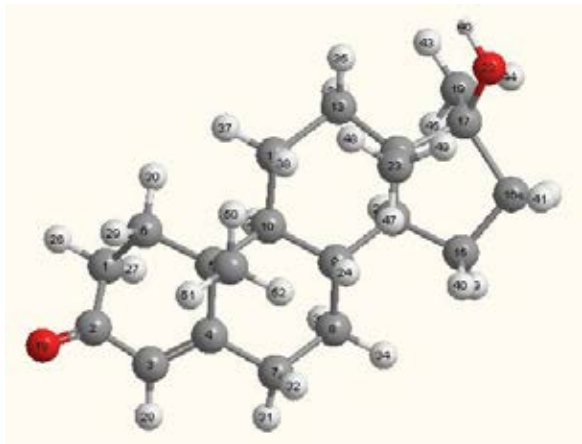
ค่าพีเอชในสารละลายนั้นส่งผลต่อกลไกการดูดซับ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงความเป็นประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ รวมถึงการแตกตัวเป็นประจุของมลสารซึ่งสัมพันธ์กับค่า pKa ของมลสารเป็นต้น MT เป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว โดย ค่า pKa ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ติดบนโครงสร้าง MT มีค่า pKa ≈ 10 (ค่า pKa ของ MT นั้นไม่ปรากฏ) การศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MT โดยทำการทดลองเช่นเดียวกันกับการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ แต่แปลงค่าพีเอชของสารละลาย MT เป็น 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ เมื่อ pH ของสารละลายต่ำกว่าค่า pHzpc บริเวณพื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีสภาพประจุเป็นบวก และเมื่อ pH ของสารละลายสูงกว่าค่า pHzpc บริเวณพื้นผิวของตัวกลางดูดซับจะมีสภาพประจุเป็นลบ ในขณะที่ MT อยู่ในสภาพไม่มีประจุตลอดค่าพีเอช 5-9 การศึกษาผลของค่าพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับจะเป็นการพิสูจน์แรงอิออน-ขั้วคู่ (ion-dipole electrostatic interaction) ระหว่างประจুবวกบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับกับบริเวณขั้วไดโพลโมเมนต์ที่เป็นลบของ MT ซึ่งน่าจะเป็นตำแหน่งหลักในการดูดซับ ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.16



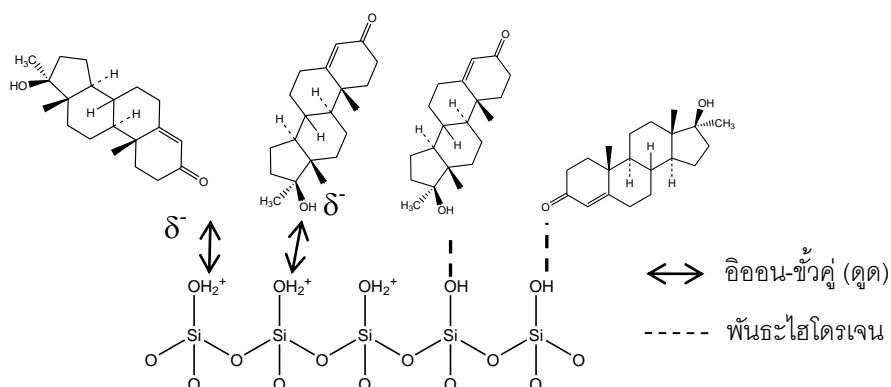
รูปที่ 4.16 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ (a) SBA-15 (b) A-SBA-15 (c) M-SBA-15 (d) O-SBA-15 และ (e) P-SBA-15 (ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

จากรูปที่ 4.16 พบว่าที่พีเอชเท่ากับ 5 ตัวกลางดูดซับทุกชนิดมีความสามารถในการดูดซับ MT สูงที่สุด สูงกว่าพีเอชเท่ากับ 7 และพีเอชเท่ากับ 9 เพราะว่าการดูดซับเกิดจากแรงอิออน-ขั้วคู่ (Ion- dipole electrostatic interaction) ระหว่างประจุบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับกับบริเวณขั้วไดโพลโมเมนต์ของ MT ซึ่งส่วนใหญ่ขั้วไดโพลโมเมนต์ที่เป็นลบของ MT น่าจะเป็นตำแหน่งหลักในการดูดซับ

ตารางที่ 4.10 การกระจายของสภาพขั้ว (ไดโพลโมเมนต์) บนโมเลกุล MT คำนวณจากโปรแกรม Chem3D Ultra 8.0

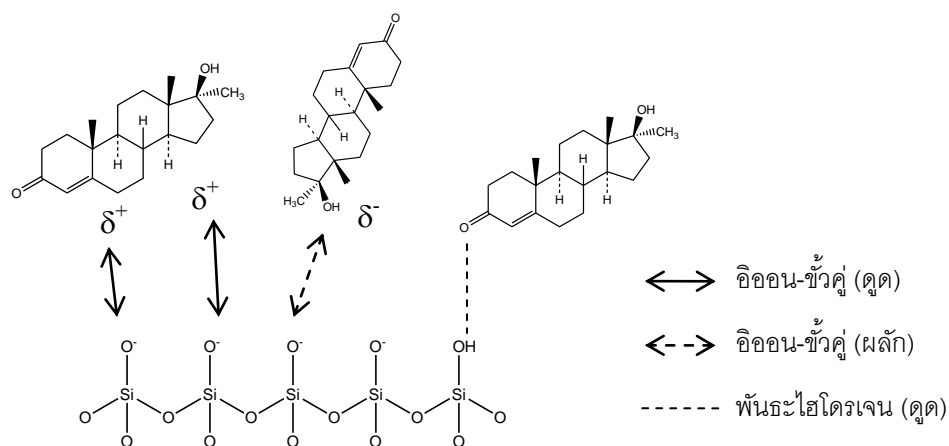
	ตำแหน่ง	ประจุ
 <p data-bbox="507 1279 687 1317">โมเลกุลของ MT</p>	O (18)	-0.31140
	O (22)	-0.41824
	C (19)	-0.37969
	C (23)	-0.33190
	C (25)	-0.33660
	H (26)	0.16096
	H (27)	0.17540
	H (28)	0.22266
H (46)	0.26813	

- SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT สูงที่สุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือพีเอช 7 และพีเอช 9 ตามลำดับ ค่า pHzpc ของ SBA-15 อยู่ในช่วง 4.9 ดังนั้นที่พีเอช 5 สภาพประจุบนพื้นผิวของ SBA-15 มีสภาพประจุเป็นบวกแบบอ่อนๆ (δ^+) และมีหมู่ซิลานอลบนพื้นผิว (Si-OH) ในขณะที่โมเลกุลของ MT เป็นกลางไม่มีประจุตลอดช่วงพีเอชที่ทดลอง ความสามารถในการดูดซับ MT เกิดผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ ระหว่างประจุบนพื้นผิวกับส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT ทำให้เกิดการดูดซับสูงขึ้น นอกจากนี้ยังเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของหมู่ซิลานอลกับหมู่คาร์บอนิล (C=O) หรือกับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนโครงสร้าง MT ร่วมด้วย ซึ่งเป็นผลทำให้ SBA-15 ที่เป็นตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำแต่ยังมีความสามารถในการดูดซับ MT ที่สูงใกล้เคียงกับตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ ดังรูป 4.17



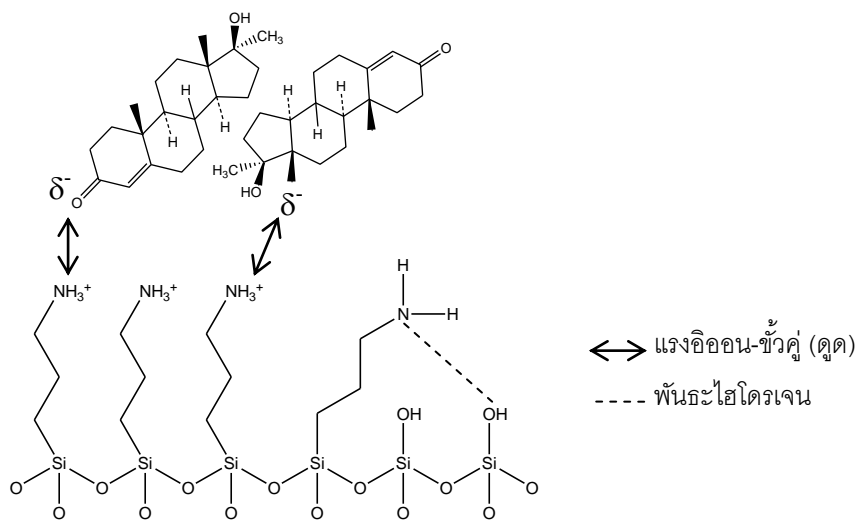
รูปที่ 4.17 สภาพพื้นผิวของ SBA-15 ที่พีเอช 5 และการเกิดพันธะไฮโดรเจน

สำหรับที่พีเอช 7 และพีเอช 9 บริเวณพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีสภาพประจุบนพื้นผิวของ SBA-15 มีสภาพประจุเป็นลบ (δ^-) ทำให้เกิดการดูดซับผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ระหว่างประจุลบบนพื้นผิวกับส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นบวกของ MT ทำให้เกิดการดูดซับ และพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ซิลานอลอิสระกับ MT นั้นยังคงมีอยู่ แต่ที่พีเอช 7 และพีเอช 9 นั้นมีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่าที่พีเอช 5 อาจเป็นเพราะที่พีเอช 7 และพีเอช 9 บริเวณพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีความหนาแน่นของประจุลบมากขึ้นเมื่อเทียบกับที่พีเอช 5 จึงเกิดแรงผลักระหว่างประจุลบบนพื้นผิวกับบริเวณขั้วไดโพลโมเมนต์ที่เป็นลบของ MT มากขึ้นด้วย ซึ่งขั้วไดโพลโมเมนต์ที่เป็นลบของ MT มีความรุนแรงมากกว่าขั้วบวก (ตารางที่ 4.10) จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับ MT ลดลงตามลำดับ ดังรูป 4.18



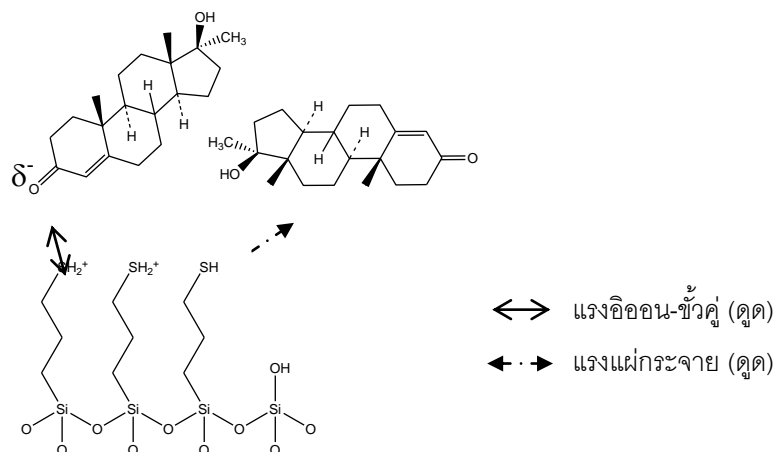
รูปที่ 4.18 สภาพพื้นผิวของ SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9

- A-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT ที่พีเอช 5 ค่า pHzpc ของ A-SBA-15 เท่ากับ 9.3 ทำให้สภาพประจุบนพื้นผิวของ A-SBA-15 มีสภาพเป็นประจุเป็นบวกตลอดค่าพีเอช 5, 7 และ 9 แต่สำหรับที่พีเอช 5 นั้นมีความหนาแน่นของประจุบวกมาก มีโอกาสเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกบนพื้นผิวดักกลางดูดซับกับส่วนที่มีสภาพขั้ว (ไดโพลโมเมนต์) เป็นลบของ MT (แรงอิออน-ขั้วคู่) มากกว่า ดังรูปที่ 4.19 ในขณะที่พีเอช 7 และพีเอช 9 ไม่เกิดการดูดซับ อาจเพราะมีความหนาแน่นของประจุบวกที่พื้นผิวน้อยกว่าที่พีเอช 5 นอกจากนี้อาจมีผลของการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลอิสระบนพื้นผิว ทำให้เหลือหมู่ฟังก์ชันอิสระที่สามารถเกิดพันธะกับ MT อยู่่น้อย ดังนั้น A-SBA-15 จึงดูดซับมลสาร MT ได้น้อยตามไปด้วย และน้อยกว่าตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำอื่น เช่น SBA-15



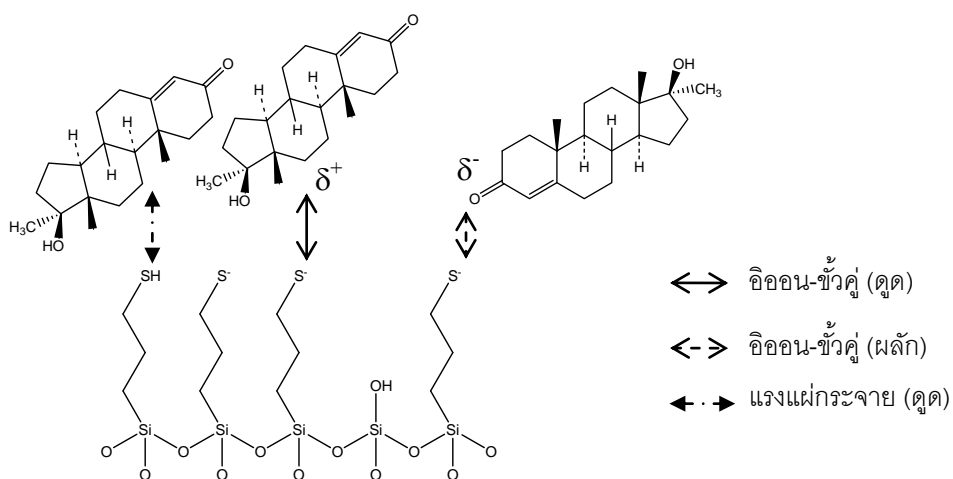
รูปที่ 4.19 สภาพพื้นผิวของ A-SBA-15 ที่พีเอช 5

- M-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT สูงที่สุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือพีเอช 7 และพีเอช 9 ตามลำดับ ค่า pHzpc ของ M-SBA-15 อยู่ในช่วง 5.0 ดังนั้นที่พีเอช 5 สภาพขั้วบนพื้นผิวของ M-SBA-15 มีสภาพเป็นประจุเป็นบวก (δ^+) แบบอ่อนๆ จึงเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกพื้นผิวกับส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT ทำให้เกิดการดูดซับสูงขึ้นผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ นอกจากนี้ยังมีแรงแผ่กระจาย (London dispersion force) จากความไม่ชอบน้ำร่วมด้วย โดย M-SBA-15 เป็นตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ จึงมีโอกาที่จะเกิดการดูดซับกับ MT ซึ่งเป็นโมเลกุลไม่มีขั้วและไม่ชอบน้ำได้ดี (ดังรูปที่ 4.20)



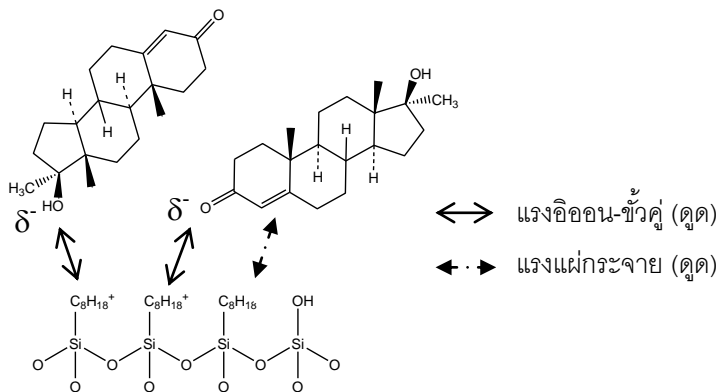
รูปที่ 4.20 สภาพพื้นผิวของ M-SBA-15 ที่พีเอช 5

สำหรับที่พีเอช 7 และพีเอช 9 สภาพขั้วบนพื้นผิวของ M-SBA-15 มีสภาพประจุเป็นลบ (δ^-) ทำให้เกิดการผลักระหว่างหมู่ S^- ของ M-SBA-15 และ บริเวณไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีแรงแผ่กระจาย (London dispersion force) จากความไม่ชอบน้ำร่วมด้วย (ดังรูปที่ 4.21) ทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่าที่พีเอช 5



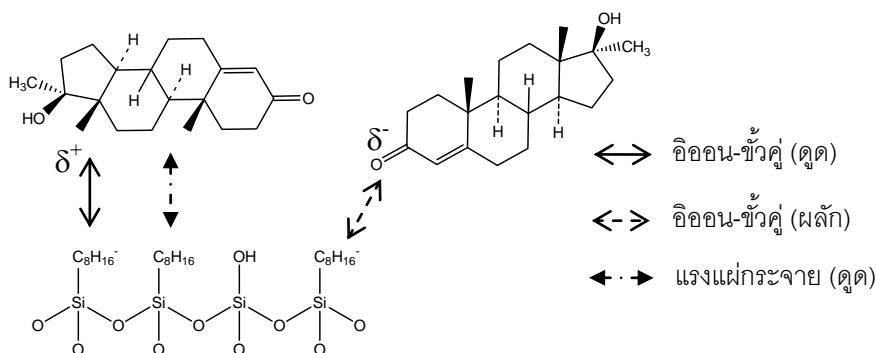
รูปที่ 4.21 สภาพพื้นผิวของ M-SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9

- O-SBA-15 มีค่า pH_{zpc} ของ O-SBA-15 อยู่ในช่วง 5.1 ดังนั้นสภาพขั้วบนพื้นผิวของ O-SBA-15 จะมีสภาพเป็นประจุบวกแบบอ่อนๆ ซึ่งจะเกิดแรงดึงดูดกันระหว่างประจุบวก (δ^+) บนพื้นผิวกับส่วนที่มีสภาพไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT นอกจากนี้ยังมีแรงแผ่กระจายเนื่องจากความไม่ชอบน้ำร่วมด้วย โดย O-SBA-15 เป็นตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำสูง จึงมีโอกาสที่จะเกิดการดูดซับกับ MT ซึ่งเป็นโมเลกุลไม่มีขั้วและไม่ชอบน้ำได้ดี (ดังรูป 4.22)



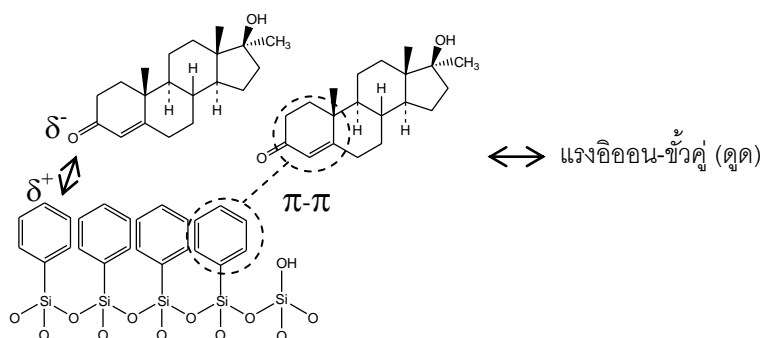
รูปที่ 4.22 สภาพพื้นผิวของ O-SBA-15 ที่พีเอช 5

สำหรับที่พีเอช 7 และ 9 สภาพขั้วบนพื้นผิวของ O-SBA-15 จะมีสภาพเป็นประจุลบ (δ^-) ทำให้เกิดการผลักระหว่างประจุลบของ O-SBA-15 และ บริเวณไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT แต่อย่างไรก็ตาม ตามยังคงมีแรงแผ่กระจาย (London dispersion force) จากความไม่ชอบน้ำร่วมด้วย (ดังรูปที่ 4.23) ทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่าที่พีเอช 5



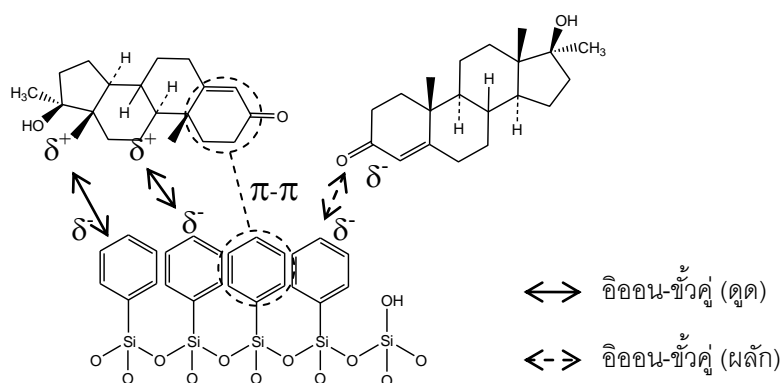
รูปที่ 4.23 สภาพพื้นผิวของ O-SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9

- P-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT สูงที่สุดที่พีเอช 5 รองลงมาคือพีเอช 7 และพีเอช 9 ตามลำดับ ค่า pHzpc ของ P-SBA-15 อยู่ในช่วง 6.1 ดังนั้นที่พีเอช 5 บนพื้นผิวของ P-SBA-15 มีสภาพเป็นประจุเป็นบวกแบบอ่อนๆ จะเกิดแรงดึงดูดกันระหว่างประจุบวก (δ^+) บนพื้นผิวกับส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT ทำให้เกิดการดูดซับ นอกจากนี้ยังมีผลของสมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ (Hydrophobic interaction) จากแรงแผ่กระจาย (London dispersion force) และ π - π electron donor-acceptor ระหว่างวงเบนซีนของฟีนิลกับพันธะคู่ในโมเลกุล MT ร่วมด้วย โดย P-SBA-15 เป็นตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำสูง จึงมีโอกาสที่จะเกิดการดูดซับกับ MT ซึ่งเป็นโมเลกุลไม่มีขั้วและไม่ชอบน้ำได้ดี



รูปที่ 4.24 สภาพพื้นผิวของ P-SBA-15 ที่พีเอช 5

สำหรับที่พีเอช 7 และพีเอช 9 สภาพขั้วบนพื้นผิวของ P-SBA-15 มีสภาพเป็นประจุลบ (δ^-) ทำให้เกิดการผลักระหว่างประจุลบ ของ P-SBA-15 และ บริเวณไดโพลโมเมนต์เป็นลบของ MT แต่อย่างไรก็ตาม และมีการดูดซับผ่าน π - π electron donor-acceptor นอกจากนี้ น่าจะมีแรงผลักระหว่างประจุลบบนพื้นผิวกับส่วนที่มีสภาพขั้วเป็นลบของ MT จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่าที่พีเอช 5



รูปที่ 4.25 สภาพพื้นผิวของ P-SBA-15 ที่พีเอช 7 และ 9

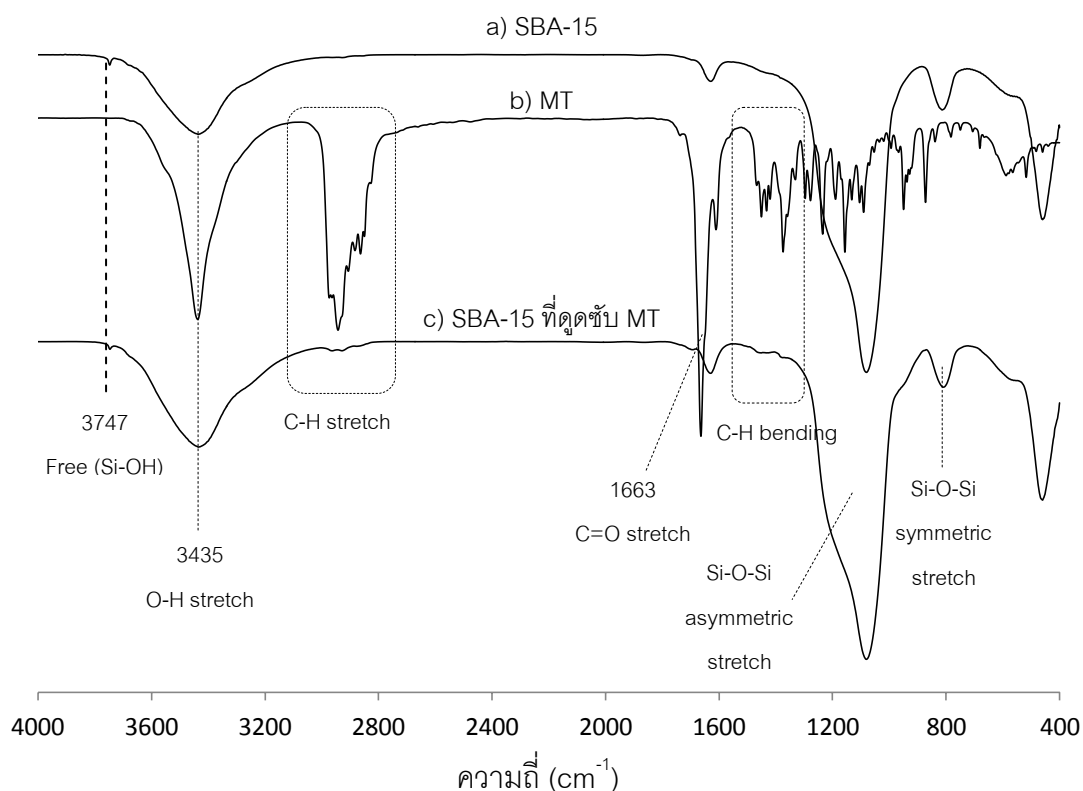
จากการศึกษาที่ผ่านมาข้างต้น อาจกล่าวได้ว่าความสามารถในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ เกิดจากกลไกการดูดซับที่เป็นไปได้ 3 กลไก กลไกแรกคือ สมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ (Hydrophobic interaction) ผ่านแรงแผ่กระจาย (London dispersion force) และ π - π electron donor-acceptor กลไกที่สองคือ ผลจากแรงอิออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole electrostatic interaction) และพันธะไฮโดรเจน ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 สรุปกลไกการดูดซับ MT ที่เป็นไปได้

ตัวกลางดูดซับ	หมู่ฟังก์ชัน	กลไกการดูดซับ	แรงหลักในการดูดซับ
SBA-15	ซิลานอล	แรงอิออน-ขั้วคู่และพันธะไฮโดรเจน	แรงอิออน-ขั้วคู่
A-SBA-15	อะมิโน ซิลานอล	แรงอิออน-ขั้วคู่และพันธะไฮโดรเจน	แรงอิออน-ขั้วคู่
M-SBA-15	เมอร์แคปโต ซิลานอล	แรงอิออน-ขั้วคู่และแรงแผ่กระจาย	ความไม่ชอบน้ำ (แรงแผ่กระจาย)
O-SBA-15	ออกทิล ซิลานอล	แรงอิออน-ขั้วคู่และแรงแผ่กระจาย	ความไม่ชอบน้ำ (แรงแผ่กระจาย)
P-SBA-15	ฟีนิล ซิลานอล	แรงอิออน-ขั้วคู่ แรงแผ่กระจาย และ π - π electron donor-acceptor	ความไม่ชอบน้ำ (แรงแผ่กระจาย และ π - π electron donor-acceptor)

4.3.4 การพิสูจน์กลไกการดูดซับพันธะไฮโดรเจนด้วยการวิเคราะห์ FTIR

การเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างมลสาร MT และพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ สามารถพิสูจน์ได้ด้วยการวิเคราะห์ FTIR โดยทำการทดลองในสภาวะที่มีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายปราศจากน้ำเพื่อเป็นการขจัดการรบกวนจาก -OH stretching ซึ่งเกิดจากการดูดซับโมเลกุลน้ำ ทำการดูดซับมลสาร MT ด้วยตัวกลางดูดซับ SBA-15 จนอิ่มตัว แล้วนำไปวิเคราะห์ FTIR



รูปที่ 4.26 สเปกตรัม IR ของ a) SBA-15 b) MT และ c) SBA-15 ที่ดูดซับ MT ในเฮกเซน (ความสามารถในการดูดซับ MT เท่ากับ 5.56 มิลลิกรัมต่อกรัม)

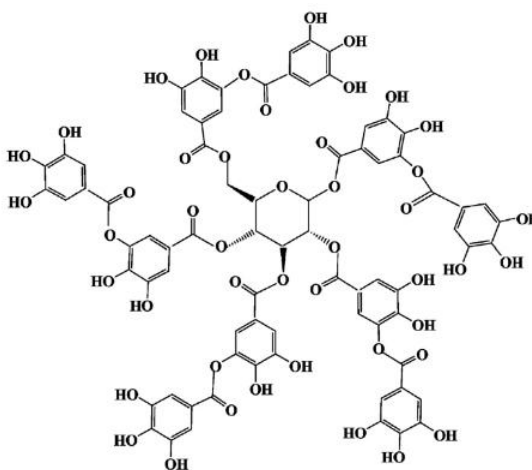
จากรูปที่ 4.26 พบว่า SBA-15 ปรากฏสเปกตรัมที่ความถี่ 3747 cm^{-1} ของหมู่ซิลานอลอิสระ (Si-OH) ปรากฏแถบสเปกตรัมของ O-H stretching ของหมู่ซิลานอลในช่วงความถี่ $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ ที่ช่วงความถี่ $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ เป็นสเปกตรัมของ Si-O-Si stretching แบบอสมมาตรซึ่งจะมีความเข้มสูงกว่า Si-O-Si stretching แบบสมมาตรซึ่งพบที่ความถี่ 810 cm^{-1} สำหรับ MT ปรากฏสเปกตรัมที่ความถี่ 3437 cm^{-1} ของ O-H stretching ที่ช่วงความถี่ $2827-2943$

cm^{-1} เป็นสเปกตรัมของ C-H stretching ของ MT ที่ช่วงความถี่ 1664 cm^{-1} เป็นสเปกตรัมของ C=O stretching ของหมู่คีโตนใน MT ในการพิสูจน์กลไกการดูดซับนี้คาดว่าจะเกิดการเลื่อนหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมเหล่านี้ขึ้น หลังจากการดูดซับ MT แล้ว พบว่าสเปกตรัมของ Si-OH อีثر และ O-H stretching ของหมู่ซิลานอลไม่ได้มีการเลื่อนออกไป และปรากฏสเปกตรัมของ C-H stretching ของ MT ที่ความถี่ 2929 และ 2963 cm^{-1} และปรากฏสเปกตรัมของ C-H bending ของ MT ที่ความถี่ 1452 cm^{-1} ขึ้นบนพื้นผิว SBA-15 จากหลักข้อมูล FTIR นี้บอกได้ว่า MT นั้นถูกดูดซับบนพื้นผิว SBA-15 แต่การเกิดพันธะไฮโดรเจนนั้นยังไม่ชัดเจน

4.3.5 การศึกษาสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

กรดแทนนิก (Tannic acid) เป็นสารอินทรีย์ธรรมชาติ ซึ่งโครงสร้างของกรดแทนนิกประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำคือกลุ่มฟีนอลิก และส่วนที่ไม่ชอบน้ำคือวงอะโรมาติก มีค่า pKa เท่ากับ 3.5 เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างกรดแทนนิกมีโอกาสที่จะเกิดอันตรกิริยากับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่ต่อติดบนตัวกลางดูดซับและหมู่ฟังก์ชันบนโมเลกุล MT ดังนั้นกรดแทนนิกจึงถูกเลือกมาใช้ในการศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ในการดูดซับในงานนี้

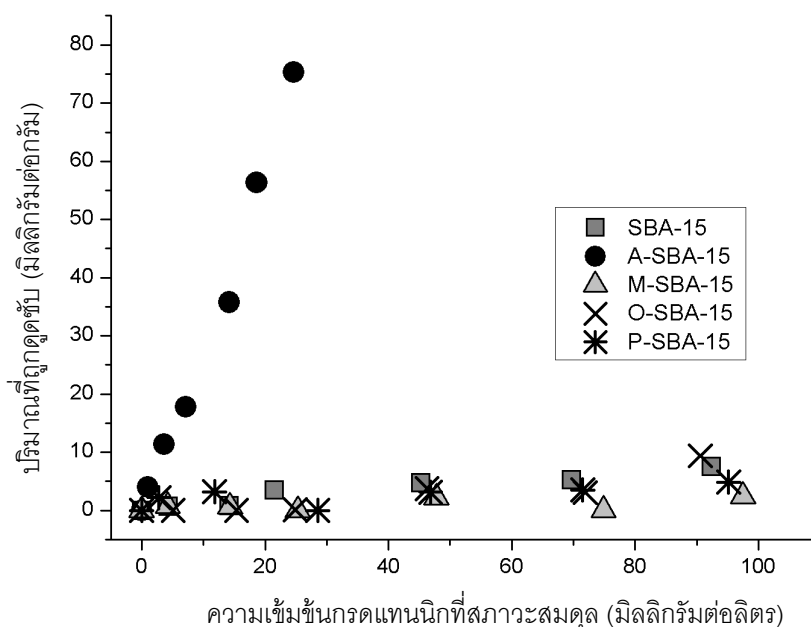
กรดแทนนิก	($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$)
มวลโมเลกุล (MW)	1700 กรัมต่อโมล
ค่าการละลายน้ำ	2850 กรัมต่อลิตร
pKa	3.5



รูปที่ 4.27 โครงสร้างของกรดแทนนิก (Yi และคณะ, 2011)

4.3.5.1 ไอโซเทอมการดูดซับของกรดแทนนิกบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

ความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ทำการทดลองโดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 และ ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ควบคุมอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า A-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกสูงสุด ดังรูปที่ 4.28 ซึ่งเกิดจากแรงไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุบวก (δ^+) บนพื้นผิวตัวกลางดูดซับกับประจุลบ (δ^-) บนโมเลกุลกรดแทนนิก ($pK_a = 3.5$) ซึ่งเป็นกลไกหลักในการดูดซับนี้ (Wang และคณะ, 2011; Wang และคณะ, 2010) ส่วนตัวกลางดูดซับชนิดอื่นมีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกได้ โดยตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำคือ A-SBA-15 และ SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกมากกว่าตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำคือ M-SBA-15, O-SBA-15 และ P-SBA-15

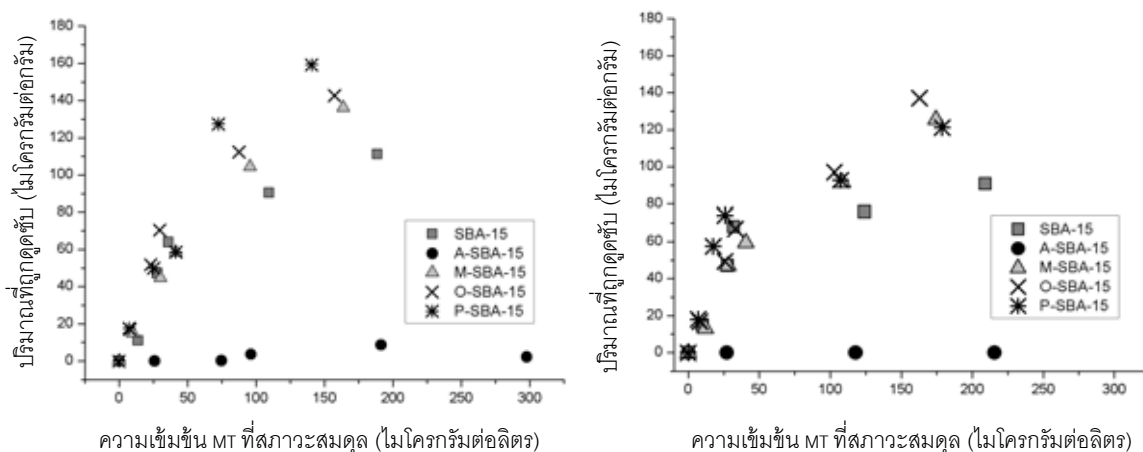


รูปที่ 4.28 ความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกบนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

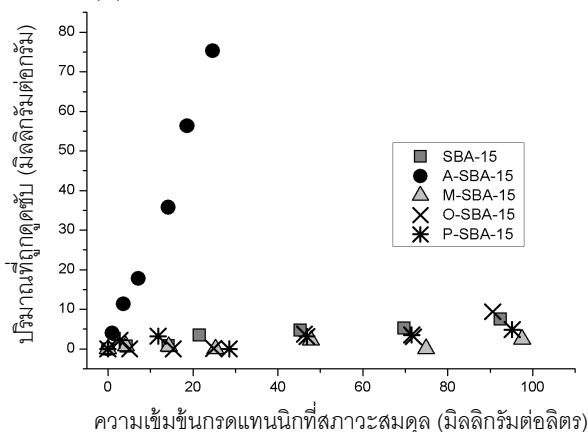
4.3.5.2 ผลของกรดแทนนิกต่อการดูดซับ MT

การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) การดูดซับ MT และศึกษาผลของกรดแทนนิกที่มีต่อการดูดซับ MT ด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ โดยทำการทดลองใช้สารละลายผสมระหว่าง MT และกรดแทนนิก โดยความเข้มข้นของ MT เป็น 25, 75, 100, 200 และ 300 ไมโครกรัมต่อลิตร และกรดแทนนิกความเข้มข้นเริ่มต้นคงที่ที่ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการทดลองโดยควบคุมพีเอช 7 และ ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตรด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ควบคุมอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

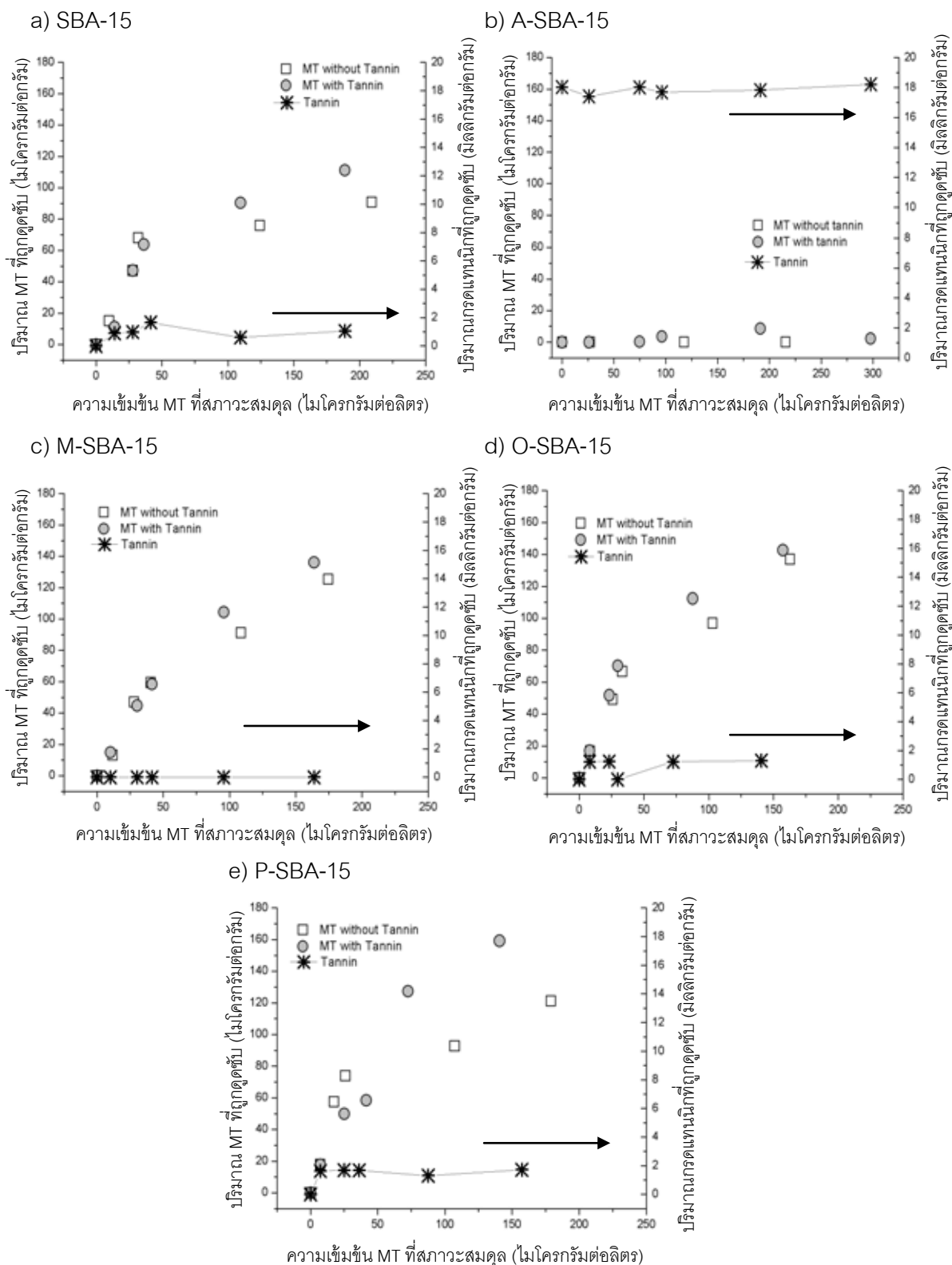
(a) MT ในสารละลายผสมกับกรดแทนนิกความเข้มข้นเริ่มต้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร (b) MT ในสารละลายเดี่ยว



(c) กรดแทนนิกในสารละลายเดี่ยว



รูปที่ 4.29 ความสามารถในการดูดซับของ a) MT ในสารละลายผสมกับกรดแทนนิก b) MT ในสารละลายเดี่ยว และ c) กรดแทนนิกในสารละลายเดี่ยว (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

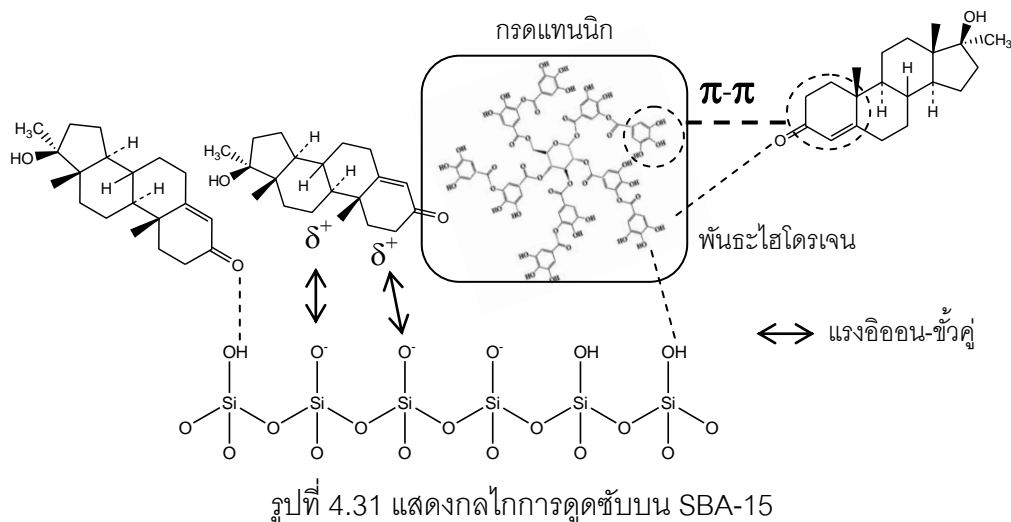


รูปที่ 4.30 ผลของกรดแทนนิกที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตรต่อการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับ a) SBA-15 b) A-SBA-15 c) M-SBA-15 d) O-SBA-15 และ e) P-SBA-15 (ควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

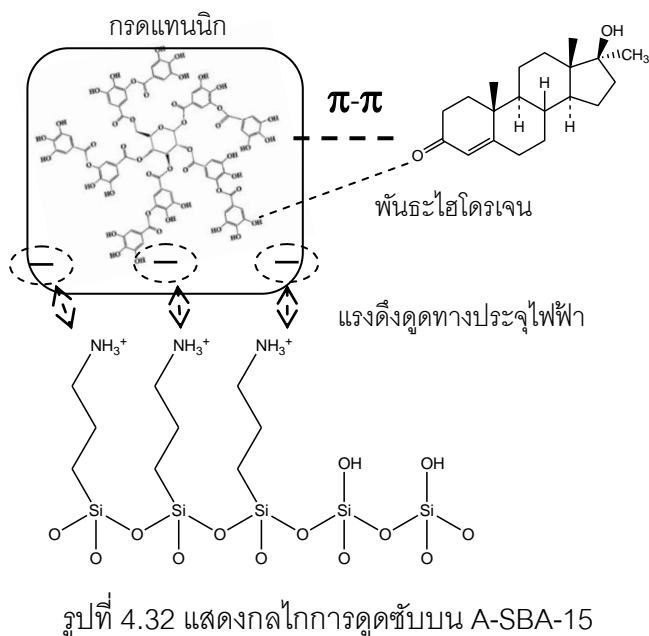
จากรูปที่ 4.29 และรูปที่ 4.30 เมื่อพิจารณาการดูดซับ MT จะเห็นว่าในสารละลาย MT ที่ผสมกรดแทนนิก ความสามารถในการดูดซับ MT ของทุกตัวกลางดูดซับ ยกเว้น A-SBA-15 มีแนวโน้มที่สูงกว่าในสารละลาย MT ที่ไม่ผสมกรดแทนนิก อาจเพราะว่ากรดแทนนิกจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ MT บนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับขึ้นเล็กน้อย โดยการสร้างชั้นพื้นที่ในการดูดซับใหม่ ทำให้เกิดการดูดซับหลายชั้นขึ้น (Hongswat, 2012)

สำหรับการดูดซับกรดแทนนิกจะเห็นว่า ในสารละลายกรดแทนนิกเดี่ยวที่ไม่ผสม MT ตัวกลางดูดซับชนิด A-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกสูงที่สุด ส่วนตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆไม่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาการดูดซับกรดแทนนิกในสารละลาย MT ที่ผสมกับกรดแทนนิก พบว่า A-SBA-15 ยังคงมีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกได้ดีกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ

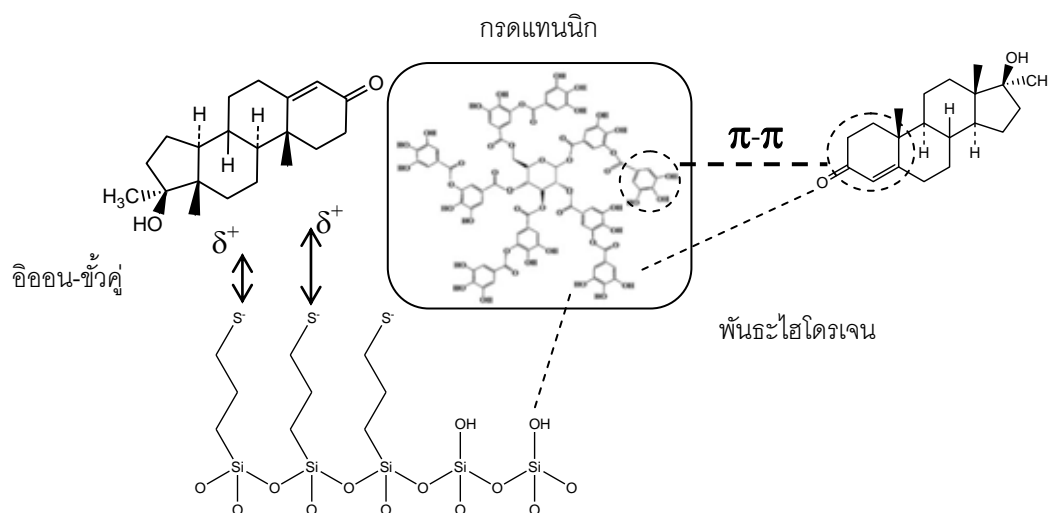
- SBA-15 จากรูป 4.30 (a) พบว่าในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT ดีกว่าในสารละลาย MT เดี่ยวที่ไม่ผสมกับกรดแทนนิก และมีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกได้เล็กน้อย จะเห็นได้ว่ากรดแทนนิกที่ถูกดูดซับเล็กน้อยในสารละลายผสม MT จะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ MT อาจเพราะว่ามีการดูดซับเกิดขึ้นหลายชั้น โดยปรากฏการณ์แรกเป็นการดูดซับระหว่างโมเลกุล MT กับพื้นผิว ซึ่งเกิดผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ระหว่างประจุลบ (δ^-) บนพื้นผิวกับไดโพลโมเมนต์ที่เป็นบวก (δ^+) ของ MT หรือเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล MT กับหมู่ซิลานอลอิสระบนพื้นผิว ปรากฏการณ์ที่ 2 ได้แก่การดูดซับระหว่างโมเลกุลกรดแทนนิกกับพื้นผิวได้เล็กน้อยโดยผ่านพันธะไฮโดรเจน สำหรับปรากฏการณ์ที่ 3 ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นสาเหตุที่ทำให้การดูดซับ MT เพิ่มขึ้น ได้แก่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล MT กับโมเลกุลของกรดแทนนิกผ่าน π - π electron donor-acceptor ระหว่างวงเบนซีนในโมเลกุลกรดแทนนิกกับพันธะคู่ในโมเลกุล MT หรือเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง ดังรูป 4.31 แต่เนื่องจากความสามารถในการดูดซับ MT ไม่ได้สูงขึ้นมากตามปริมาณของกรดแทนนิก ซึ่งแรงดึงดูดของ π - π electron donor-acceptor และพันธะไฮโดรเจนนั้นอาจเกิดได้น้อย ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ MT ในสารละลาย MT ผสมเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีสารละลาย MT แบบเดี่ยว



- A-SBA-15 จากรูป 4.30 (b) พบว่า A-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับกรดแทนนิกได้ดี และดีกว่าตัวกลางดูดซับตัวอื่นๆอย่างเห็นได้ชัด แต่ความสามารถในการดูดซับ MT ในกรณีที่สารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก และในสารละลาย MT เดี่ยวที่ไม่ผสมกับกรดแทนนิกนั้นไม่แตกต่างกัน แต่ในกรณีที่สารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิกนั้นความสามารถในการดูดซับ MT เพิ่มขึ้นเล็กน้อย อาจเพราะว่าเกิดจากแรงดึงดูดกันระหว่างโมเลกุล MT กับโมเลกุลของกรดแทนนิกผ่าน π - π electron donor-acceptor หรือเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง แต่คาดว่าไม่มีผลมากนัก แต่สำหรับการดูดซับกรดแทนนิก A-SBA-15 ยังคงมีความสามารถดูดซับได้ดีเช่นเดียวกับในกรณีแบบสารละลายแทนนิกเดี่ยว ดังรูป 4.32



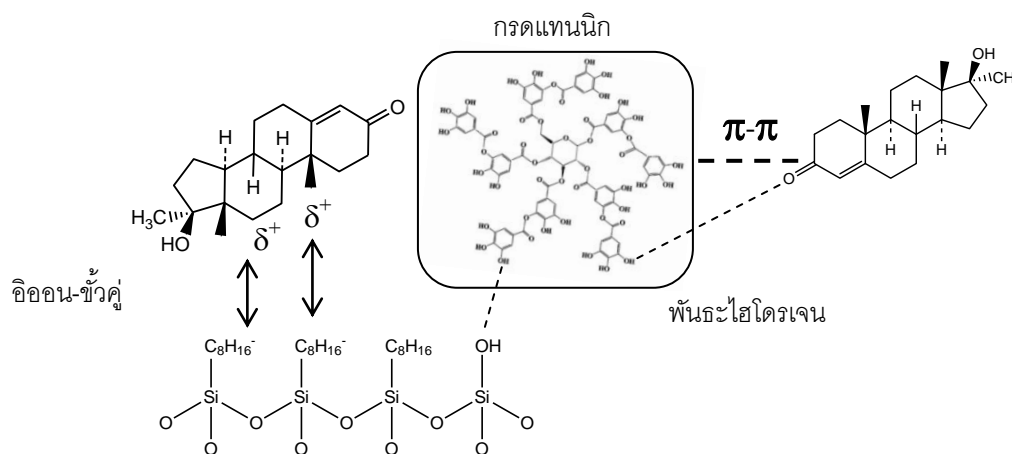
- **M-SBA-15** จากรูป 4.30 (c) พบว่าในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก M-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT ดีกว่าในสารละลาย MT เดี่ยวที่ไม่ผสมกับกรดแทนนิกเล็กน้อย อาจเป็นเพราะว่าเกิดการดูดซับผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ระหว่างประจุลบ (δ^-) บนพื้นผิวกับไดโพลโมเมนต์ที่เป็นบวก (δ^+) ของ MT และแรงจากความไม่ชอบน้ำในชั้นแรกบนพื้นผิวดักกลางดูดซับ และในขณะเดียวกันก็มีการดูดซับระหว่างโมเลกุลกรดแทนนิกกับพื้นผิวเล็กน้อย สำหรับการดูดซับที่เกิดขึ้นในชั้นถัดไปคาดว่าเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล MT กับโมเลกุลของกรดแทนนิกผ่าน π - π electron donor-acceptor ระหว่างวงเบนซีนในโมเลกุลกรดแทนนิกกับพันธะคู่ในโมเลกุล MT หรือเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง เป็นผลทำให้ในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก M-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เช่นเดียวกับ SBA-15 ดังรูป 4.33



รูปที่ 4.33 แสดงกลไกการดูดซับบน M-SBA-15

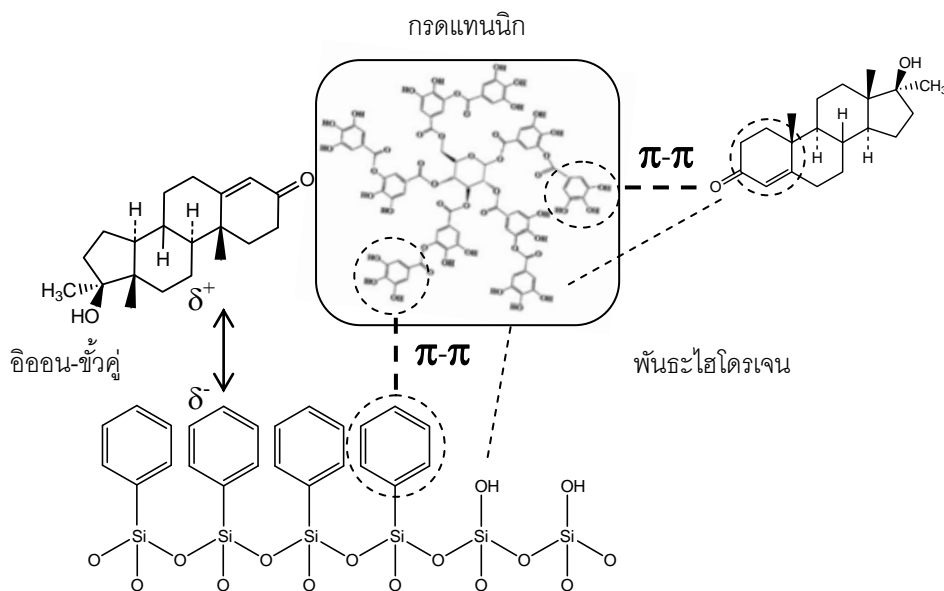
- **O-SBA-15** จากรูป 4.30 (d) พบว่าในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก O-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT สูงกว่าในสารละลาย MT เดี่ยวที่ไม่ผสมกับกรดแทนนิกเล็กน้อย เช่นเดียวกับ M-SBA-15 และสามารถดูดซับกรดแทนนิกได้เล็กน้อยเช่นเดียวกัน อาจเป็นเพราะเกิดการดูดซับผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ระหว่างประจุลบ (δ^-) บนพื้นผิวกับไดโพลโมเมนต์ที่เป็นบวก (δ^+) ของ MT และแรงจากความไม่ชอบน้ำในชั้นแรกบนพื้นผิวดักกลางดูดซับ และมีการดูด

ชั้นระหว่างโมเลกุลกรดแทนนิกกับพื้นผิวด้วยเช่นเดียวกัน สำหรับการดูดซับที่เกิดขึ้นในชั้นถัดไป คาดว่าเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล MT กับโมเลกุลของกรดแทนนิกผ่าน π - π electron donor-acceptor ระหว่างวงเบนซีนในโมเลกุลกรดแทนนิกกับพันธะคู่ในโมเลกุล MT หรือเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง เป็นผลทำให้ในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก O-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับ SBA-15 และ M-SBA-15 ดังรูป 4.34



รูปที่ 4.34 แสดงกลไกการดูดซับบน O-SBA-15

- P-SBA-15 จากรูป 4.30 (e) พบว่าในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก P-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT ดีกว่าในสารละลาย MT เดียวที่ไม่ผสมกับกรดแทนนิก ซึ่งแตกต่างกันค่อนข้างมาก อาจเป็นเพราะการดูดซับผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ระหว่างประจุลบ (δ^-) บนพื้นผิวกับไดโพลโมเมนต์ที่เป็นบวก (δ^+) ของ MT และแรงจากความไม่ชอบน้ำในชั้นแรกบนพื้นผิวดังกล่าวดูดซับและมีการดูดซับระหว่างโมเลกุลกรดแทนนิกกับพื้นผิวผ่าน π - π electron donor-acceptor สำหรับการดูดซับที่เกิดขึ้นในชั้นถัดไป คาดว่าเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล MT กับโมเลกุลของกรดแทนนิกผ่าน π - π electron donor-acceptor ระหว่างวงเบนซีนในโมเลกุลกรดแทนนิกกับพันธะคู่ในโมเลกุล MT หรือเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง เป็นผลทำให้ในสารละลาย MT ผสมกับกรดแทนนิก P-SBA-15 มีความสามารถในการดูดซับ MT เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับ SBA-15, M-SBA-15 และ O-SBA-15 (ดังรูป 4.35) แต่อย่างไรก็ตาม การดูดซับกรดแทนนิกในสารละลายผสมมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสาเหตุยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างแน่ชัด



รูปที่ 4.35 แสดงกลไกการดูดซับบน P-SBA-15

จากการศึกษาผลของกรดแทนนิกต่อการดูดซับ MT ตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ในสารละลายผสมระหว่าง MT กับกรดแทนนิก พบว่าในสารละลาย MT ที่มีกรดแทนนิกผสมจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ MT บนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับเล็กน้อย เนื่องจากการดูดซับเกิดขึ้นหลายชั้น โดยในชั้นแรกที่เกิดการดูดซับจะเกิดผ่านแรงอิออน-ขั้วคู่ระหว่างประจุบวก (δ^+) บนพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับกับส่วนที่มีไดโพลโมเมนต์เป็นลบ (δ^-) ของ MT ส่วนกรดแทนนิกอาจถูกดูดซับได้เล็กน้อยผ่านแรงต่างๆ เช่น แรงดึงดูดระหว่างประจุและแรงแผ่กระจายจากความไม่ชอบน้ำ ในชั้นที่ 2 คาดว่าเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล MT กับโมเลกุลของกรดแทนนิก ผ่าน $\pi-\pi$ electron donor-acceptor ระหว่างวงเบนซีนในโมเลกุลกรดแทนนิกกับพันธะคู่ในโมเลกุล MT หรือเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทั้งสอง แต่เนื่องจากความสามารถในการดูดซับ MT ไม่ได้สูงขึ้นมาตามปริมาณของกรดแทนนิก ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ MT ในสารละลาย MT ผสมและในสารละลาย MT เดี่ยว ไม่แตกต่างกันมาก

นอกจากนี้ยังอาจเกิดการแข่งขันในการดูดซับระหว่าง MT และกรดแทนนิก กับพื้นที่ผิวตัวกลางดูดซับอีกด้วย โดย A-SBA-15 นั้นจะเลือกดูดซับกรดแทนนิกมากกว่าเลือกดูดซับ MT

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกต (SBA-15) และปรับปรุงพื้นผิวตัวกลางดูดซับโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันได้แก่ หมู่ 3-aminopropyltriethoxy (A-SBA-15) หมู่ 3-mercaptopropyltriethoxy (M-SBA-15) หมู่ triethoxyoctyl (O-SBA-15) และ หมู่ phenyltrimethoxy (P-SBA-15) เพื่อศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับ 17 แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน อธิบายกลไกและปรากฏการณ์การดูดซับของหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆบนตัวกลางดูดซับ ทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ ศึกษาจลนพลศาสตร์ ไอโซเทอมการดูดซับฮอว์คินส์ ศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับฮอว์คินส์ และศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) ของหมู่ฟังก์ชันชนิดต่างๆบนตัวกลางดูดซับ

5.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ ด้วย XRD พบว่าทุกตัวกลางดูดซับเป็นโครงร่างผลึกเหลี่ยมมีโซพอร์สซิลิเกตของ SBA-15 สำหรับ A-SBA-15 พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนไป ซึ่งเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลด้วยพันธะไฮโดรเจนบนพื้นผิวที่ทำการปรับปรุง ทำให้รูพรุนอุดตัน (Pore blockage) และอาจเกิดการพังทลายของโครงสร้างหกเหลี่ยม ซึ่งอาจส่งผลต่อการดูดซับของ A-SBA-15 ทำให้มีการดูดซับน้อยลง เมื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนโดยใช้ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับของก๊าซไนโตรเจน และวิเคราะห์ค่าประจุบนพื้นผิวสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.1 ทำการยืนยันผลการต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วย

FTIR และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ จากผลการวิเคราะห์ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน ที่ทำการต่อติดบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับจริง

ตารางที่ 5.1 สรุปสมบัติสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

ตัวกลางดูดซับ	หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (cc/g)	พื้นที่ผิว (m ² /g)	pH _{zpc}	ความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ
SBA-15	ซิลานอล	5.5	0.9019	661.69	4.9	ชอบน้ำ
A-SBA-15	อะมิโน	11.4	0.0485	17.06	9.3	ชอบน้ำ
M-SBA-15	เมอร์แคปโต	5.8	0.7257	497.58	5.0	ไม่ชอบน้ำ
O-SBA-15	ออกทิล	5.8	0.6893	472.28	5.1	ไม่ชอบน้ำ
P-SBA-15	ฟีนิล	5.8	0.7071	484.46	6.1	ไม่ชอบน้ำ

5.1.2 การศึกษาการย่อยสลายของ MT

จากการศึกษาการย่อยสลายของ MT ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ที่พีเอช 5, 7 และ 9 และการศึกษาการย่อยสลายของ MT ด้วยแสงธรรมชาติและแสงจากหลอดไฟในห้องปฏิบัติการ (Photodegradation) พบว่าในช่วงเวลาตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่ง 24 ชั่วโมง ไม่เกิดการสูญเสีย MT ในระบบ จึงไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและไม่เกิดการย่อยสลายของ MT ด้วยแสง

5.1.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ 17แอลฟา-เมธิลเทสโทสเตอโรน (MT)

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ จากการทดลองพบว่าตัวกลางดูดซับทุกชนิด ยกเว้น A-SBA-15 เกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วมากในช่วงเวลาต้นๆ ของการทดลอง ทำให้ไม่สามารถเก็บตัวอย่างได้ทัน หลังจากนั้นตัวกลางดูดซับจะคาย MT ออกมา จนกระทั่งเริ่มเข้าสู่สมดุล จลนพลศาสตร์การดูดซับ MT ไม่สอดคล้องกับทั้งสมการ

จลนพลศาสตร์อันดับที่ 1 เสมือนและสมการจลนพลศาสตร์อันดับที่ 2 เสมือน เนื่องเกิดการคาย MT ออกจากตัวกลางดูดซับ

การคายซับเกิดจากการดูดซับทางกายภาพซึ่งเป็นการดูดซับที่อ่อนทำให้เกิดการย้อนกลับหรือคายซับได้ จึงเกิดการแพร่ของ MT ออกจากรูพรุนตัวกลางดูดซับ แต่การคายซับที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ นั่นคือยังมีโมเลกุลของ MT บางส่วนที่เกิดการดูดซับ แต่ MT อีกส่วนหนึ่งไม่ได้เกิดพันธะกับพื้นผิวตัวกลางดูดซับทำให้เกิดการคายซับเมื่อเวลาผ่านไป นอกจากนี้ตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำมีแนวโน้มในการคายซับ MT สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ

5.1.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ 17แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรน (MT)

จากการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับ เพื่อศึกษาความสามารถในการดูดซับและกลไกในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ MT พบว่ามีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ MT มีทั้งสมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ (Hydrophobic interaction) ผลจากแรงอิออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole electrostatic interaction) และพันธะไฮโดรเจน สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะอาจไม่ใช่ปัจจัยหลักในการดูดซับ

จากการศึกษาผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ MT ที่พีเอช 5, 7 และ 9 นั้นสามารถอธิบายถึงปรากฏการณ์ในการดูดซับได้ ความสามารถในการดูดซับ MT บนตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ เกิดจากกลไกการดูดซับที่เป็นไปได้ 3 กลไก กลไกแรกคือ สมบัติความไม่ชอบน้ำของตัวกลางดูดซับ (Hydrophobic interaction) ผ่านแรงแผ่กระจาย (London dispersion force) และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายในวงอะโรมาติก (π - π electron donor-acceptor) กลไกที่สองคือ ผลจากแรงอิออน-ขั้วคู่ (Ion-dipole electrostatic interaction) และพันธะไฮโดรเจน

5.1.5 การศึกษาสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับ MT

จากการศึกษาผลของกรดแทนนิกต่อการดูดซับ MT ตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ในสารละลาย MT ทั้งที่ผสมและไม่ผสมกรดแทนนิก พบว่าการมีกรดแทนนิกในสารละลาย MT ช่วยทำ

ให้ความสามารถในการดูดซับ MT เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เป็นผลจากการทำอันตรกิริยาระหว่างแทนนิกที่ ถูกดูดซับบนพื้นผิวอยู่ก่อนแล้วกับโมเลกุล MT ผ่านการถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายในวงอะโรมาติก (π - π electron donor-acceptor) และอาจเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจน แต่เนื่องจากความสามารถในการดูดซับ MT ไม่ได้สูงขึ้นมากตามปริมาณของกรดแทนนิก ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ MT ในสารละลาย MT ทั้งที่ผสมและไม่ผสมกรดแทนนิกไม่แตกต่างกันมาก นอกจากนี้ A-SBA-15 เลือกดูดซับกรดแทนนิกมากกว่าเลือกดูดซับ MT

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับ MT มีข้อเสนอแนะดังนี้

1. การพิสูจน์กลไกการดูดซับ อาจใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ที่สูงขึ้น เพื่อที่จะสามารถระบุอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นได้
2. การศึกษาการคายซับของ MT บนตัวกลางดูดซับซิติลิกेटเพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับ
3. ศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างฮอว์โมน MT และสารอินทรีย์ธรรมชาติ
4. ศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวกลางดูดซับซิติลิกेट

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- กัตตินาฏ สกกุลสวัสดิพันธ์. 2555. การย่อยสลาย 17 แอลฟา-เมทิลเทสโทสเตอโรนด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- เกษม พลายแก้ว. 2553. เคมีทั่วไป 1. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชุติมา กัลยาประสิทธิ์. 2551. ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาต่อการดูดซับกรดฮาลอะซีติก. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ธงชัย เย็นเป้ง, ธราพันธ์ วัฒนะมหาตม์, จุฑามาศ ชัยนนท์ และ สุนทร กัณหาสุระ. 2554. การผสมผสานนิลแปลงเพศในถังไฟเบอร์กลาสระบบน้ำหมุนเวียนที่ความหนาแน่นแตกต่างกัน. สำนักวิจัยและพัฒนาประมงน้ำจืด กรมประมง.
- ธงชัย เย็นเป้ง, วรวิทย์ พรหมปากดี, สมศรี งามวงศ์ชน และ ธราพันธ์ วัฒนะมหาตม์. 2556. การศึกษาระดับของฮอร์โมน (17 alpha methyltestosterone) ที่ตกค้างในการผลิตลูกปลานิลแปลงเพศระบบน้ำหมุนเวียน. สำนักวิจัยและพัฒนาประมงน้ำจืด กรมประมง.
- มันสิน ตันฑุลเวศม์. 2542. วิศวกรรมประมง. เล่มที่ 2, พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ภาษาอังกฤษ

- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M. and Gascon, V. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. J. Hazard. Mater 163: 213-221.
- Atia, D, Padma, M. and Henry, L. 2005. Development and validation of a high performance liquid chromatography assay for 17 α -methyltestosterone in fish feed. Journal of Chromatography B 824: 107-115.
- Banasiak, L. J. and Schafer, A. I. 2010. Sorption of steroidal hormones by electro dialysis membranes. Journal of membrane science 365: 198-205.

- Bhagat, T., Corma, A., Navarro, T. and Pariente, J. P. 2006. Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures, Journal of Catalysis 156: 65-74.
- Blitz, I. P., Blitz, J. P., Gunko, V. M. And Sheeran, D. J. 2007. Functionalized silicas: Structural characteristic and adsorption of Cu(II) and Pb(II). Colloids and surfaces A: Physicochemical an engineering aspects 307: 83-92.
- Brunel, D., Cauvel, A., Fajula, F. and Drenzo, F. 1995. MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts, zeolites: A refined tool for designing catalytic sites, Elsevier Science :173-180.
- Bui, T. X. and Choi, H. 2009. Adsorptive removal of selective pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. Journal of Hazardous Materials 168: 602-608.
- Busca, G., Montanari, T., Bevilacqua, M. and Finocchio, E. 2008. Removal and recovery of nitriles from gaseous streams: An IR study of acetonitrile adsorption on and desorption from inorganic solids. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 320: 205-212.
- Carrado, K. A. 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: Preparation, characterization, and materials applications. Applied Clay Science. 17: 1-23.
- Cooper, C. and Burch, R. 1999. Mesoporous materials for water treatment process. Water Research 33: 3689-3694.
- Chong, A. S. M. and Zhao, X. S. 2003. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. J. Phys. Chem. B 107: 12650-12657.
- Chotisukarn, P. Sorption of methyltestosterone onto sediments and soils. Thesis for Master Degree Science Program in Environmental Management Graduate School Chulalongkorn University, 2008.
- Ditsh, M., Phalippou, J. and Zarzycki, J. 2003. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels. Journal of Materials Science 13: 2605-2615.
- GENERIC EU MSDS (2006) 17alpha-methyltestosterone [online] Available from : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/69240?lang=en®ion=TH> [2012, November 26]

- Green, B. W., Verica, K. L. and Fitzpatrick, M. S. 1997. Fry and fingerling production. In: H. Egna, and C. Boyd (Editors). Dynamics of Pond Aquaculture CRC Press, pp 215-243.
- Gustavo, J. W. and Luis, O. B. A. 2003. Sex reversal in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) by androgen immersion. Aquaculture Reserch. 34: 65-67.
- Hongsawat, P. Removal of antibiotics from synthetic wastewater by functionalized superparamagnetic mesoporous silicates. Doctoral dissertation, Environmental Management, Interdisciplinary Program, Chulalongkorn University, 2012.
- Hu, X., Liu, B., Deng, Y., Chen, H., Luo, S., Sun, C., Yang, P. and Yang S. 2011. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution. Applied Catalysis B: Environmental 107: 274-283.
- Hua , S., Ong, S. K. and Limpiyakorn, T. 2003. Biotransformation of 17 α -methyltestosterone in sediment under different electron acceptor conditions. Chemosphere 82: 1401-1407.
- IARC (2006). The IARC categorizes agents [online] Available from : <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>[2012, December 20]
- Imperor-Clerc, M. Davidson, P. and Davidson, A. 2000. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. American Chemical Society 122: 11925-11933.
- Kang, I. J., Yokota, H., Oshima, Y., Tsuruda, Y., Shimasaki, Y. and Honjo, T. 2008. The effects of methyltestosterone on the sexual development and reproduction of adult medaka (*Oryzias latipes*). Aquat. Toxicol 87: 37-46.
- Kim, I., Yu, Z., Xiao, B. and Huang, W. 2007. Sorption of male hormones by soils and sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 26: 264-270.
- Korsgaard B. 2006. Effects of the model androgen methyltestosterone on vitellogenin in male and female eelpout *Zoarces viviparus*. Marine Environmental Research 62: S205-S210.

- Limpiyakorn, T., Homklum, S. and Ong, S. K. 2009. Hormones. In : Contaminants of Emerging Environmental Concern (ISBN: 9780784410141), American Society of Civil Engineers (ASCE), Preston, VA. 141-185. steroids. Liver International 12: 73-9.
- Lee, L. S., Xing, T. L., Sarmah, A. K. and Rao, P. S. C. 2003. Sorption and dissipation of testosterone, estrogens, and their primary transformation products in soils and sediment. Environmental Science and Technology 37: 4098-4105.
- Liu, B. 2006. Effects of the model androgen methyltestosterone on vitellin in male and female eelpout *Zoarces viviparus* (L.). Mar. Environ. Res 6: S205–S210.
- Lui, T., Ma, S. and Ong, S. K. 2009. Hormones. In : Contaminants of Emerging Environmental Concern (ISBN: 9780784410141), American Society of Civil Engineers (ASCE), Preston, VA. 141-185.
- Macintosh, D. J. and Little, D. C. 1995. Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) in Bromage. In Broodstock Management and Egg and Larval Quality, pp 277-320. Cambridge, MA, U.S.A.
- Meltzer, V. and Pincu, E. 2011. Thermodynamic study of solvent-free reaction between 17-methyltestosterone and o-aminophenol. J. Chem. Thermodynamics 43: 1011-1016.
- Mradu, G., Saumyakanti, S., Sohini, M. and Arup, M. 2012. HPLC Profiles of Standard Phenolic Compounds Present in Medicinal Plants. International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research 4(3): 162-167.
- Murad, F. and Haynes, R. C. 1985. The Pharmacological Basis of Therapeutics. 7th edition, Macmillan, New York. 1440-1458.
- Partiff, G. D. and Rochester, C. H. 1983. Adsorption of small molecules, adsorption from solution at the solid/liquid interface. Academic Press: 4-41.
- Popma, T. and Masser, M. 1999. Tilapia Life History and Biology. Southern Regional Aquaculture Center 283.

- Prarat, P., Ngamcharussrivichai, C., Khaodhiar, S. and Punyapalakul, P. 2011. Adsorption characteristics of haloacetonitriles on functionalized silica-based porous materials in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 192: 1210-1218.
- Punyapalakul, P. and Takizawa, S. 2004. Effect of organic grafting modification of hexagonal mesoporous silicate on haloacetic acids removal. Environmental Engineering Forum. 44: 247-256.
- Punyapalakul, P. and Satoshi, T. 2006. Effect of surface functional group on adsorption of organic pollutants on hexagonal mesoporous silicate. Water Science & Technology: Water Supply 6: 17-25.
- Roy, S., Bandyopadhyay, S. and Chakravorty, D. 1996. Sol-gel synthesis of colloidal silica using cyclohexane. Journal of Materials Science Letter. 15: 1872-1874.
- Selzsam, B., Grote, K., Gericke, C., Niemann, L., Wittfoht, W. and Chahoud, I. 2005. Effects of methyltestosterone on reproduction in the Japanese quail (*Coturnix coturnix japonica*). Environmental Research 99: 327-334.
- Sing, K. S. W. 1982. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity. Pure & Appl. Chem 54: 2201-2218.
- Soonglerdsongpha, S. Removal of Haloacetic Acid by Adsorption on mesoporous Silicates. Thesis for Master Degree Science Program in Environmental Management Graduate School Chulalongkorn University, 2006.
- Stavarakakis, C., Hequet, V., Faur, C., Andres, Y., Cloirec, P. L. and Colin. R. 2008. Biodegradation of endocrine disrupters : case of 17β -estradiol and bisphenol A. Environmental Technology 29: 269-277.
- Suwat, A., Melde, B.J. and Schroden R.C. 2006. Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age. Advanced Materials 12: 1403-1419.

- Tao, Q., Xu, Z., Wang, J., Liu, F., Wan, H. and Zheng, S. 2010. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. Microporous and Mesoporous Materials 131: 177-185.
- Wang, L., Wang, Z., Zhao, J., Yuan, Z., Yang, H., and Zhao, M. 1999. Preparation of mesoporous silica by co-precipitation in the presence of non-ionic surfactant. Materials Chemistry and Physics. 59: 171-174.
- Wang, J., Zheng, C., Ding, S., Ma, H. and Ji, Y. 2011. Behaviors and mechanisms of tannic acid adsorption on an amino-functionalized magnetic nanoadsorbent. Desalination 273: 285-291.
- Wang, J., Zheng, S., Liu, J., and Xu, Z. 2010. Tannic acid adsorption on amino functionalized magnetic mesoporous silica. Chemical Engineering Journal 165: 10-16
- Wang, J. N., Zhou, Y., Li, A. M., Xu, L. and Xu, L. 2010. Adsorption of humic substance by macro weakly basic ion-exchange resin and their effects on removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} . Chinese Journal of Polymer Science 28: 427-435.
- Wei, Q., Nei, Z., Hao, Y., Chen, Z., Zou, J. and Wang, W. 2005. Direct synthesis of thiol-ligand-functionalized SBA-15: Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure. Material Letter 59: 3611-3615.
- Wu, W. J. and Morris, J. C. 2006. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division of American Society of civil Engineers 89: 561-578.
- Yang, Y. H., Sun, Y., Xu, Q. and Gao, Z. 1998. Catalysis activities and properties of AIHMS mesoporous molecular sieves. Applied Catalysis 175: 131-137.
- Yi, Z., Li, X., Luo, J., Wu, W., Yi, Y. and Tang, Y. 2011. Green, effective chemical route for the synthesis of silver nanoplates in tannic acid aqueous solution. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 392: 131-136.
- Yokoi, T., Kubota, Y. and Tatsumi, T. 2012. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. Applied Catalyst A: General 421-422: 14-37.

Zhao, X. S. and Lu, G. Q. 1998. Modification of MCM-41 by surface functional with trimethylchlorosilane and adsorption study. J. Phys. Chem. B. 102: 1556-1561.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

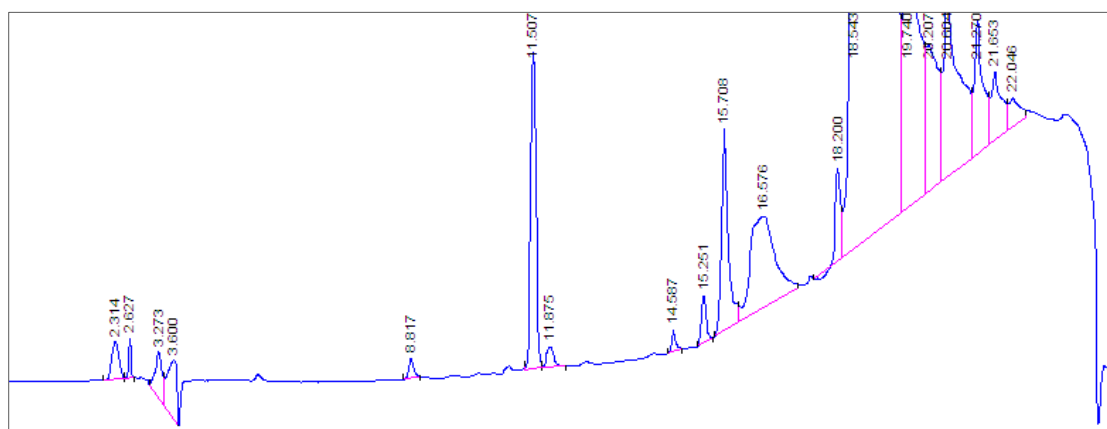
HPLC โครมาโตแกรมของ MT และกรดแทนนิก

ตารางที่ ก.1 ค่าพารามิเตอร์จากการวิเคราะห์ MT และกรดแทนนิกด้วยเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) คอลัมน์ C8 และ C18 ตัวตรวจวัดคือ UV detector

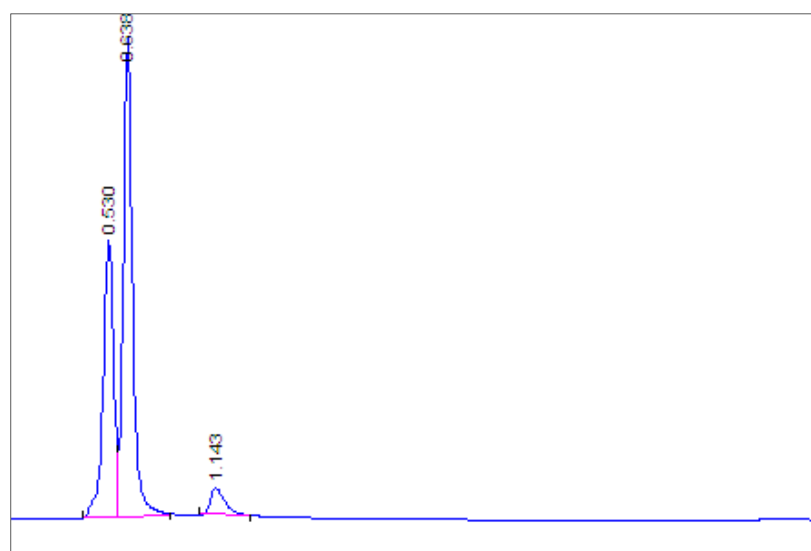
*Retention time (min)	15.251	0.530
มลสาร	MT	กรดแทนนิก
**Detection Limit	50 ไมโครกรัมต่อลิตร	1 มิลลิกรัมต่อลิตร

* Retention time คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์

**Detection Limit หรือ Limit of Detection (LOD) คือ ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่เครื่องมือสามารถตรวจวัดได้



รูปที่ ก.1 โครมาโตแกรมของ MT Retention time 15.251 นาที (คอลัมน์ C8)



รูปที่ ก.2 โครมาโตแกรมของกรดแทนนิก Retention time 0.530 นาที (คอลัมน์ C18)

ภาคผนวก ข
การสร้างกราฟมาตรฐาน

การวิเคราะห์ความเข้มข้น MT จากเครื่องแยกวิเคราะห์ประสิทธิภาพสูง (HPLC) ด้วย UV detector

อุปกรณ์และสารเคมี

1. เครื่องแยกวิเคราะห์สารประสิทธิภาพสูง (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) (1100 Series, Agilent, Germany)
2. Stock solution ของ MT ความเข้มข้น 25 ไมโครกรัมต่อลิตร
3. สารละลายมาตรฐาน MT ความเข้มข้น 75, 100, 300, 500, 1000 และ 1500 ไมโครกรัมต่อลิตร
4. เมทานอล
5. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์
6. ขวดวัดปริมาตร
7. ไมโครปิเปต

การเตรียม Stock solution ของ MT

1. ชั่ง MT หนัก 0.0026 กรัม (MT >97%, Aldamax Limited)
2. ละลาย MT ด้วยเมทานอลในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
3. เก็บ Stock solution ในขวดสีชา

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน MT

1. ปิเปตสารละลาย MT จาก Stock solution ตามปริมาตรในตารางที่ ก.2 ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร คำนวณจากสมการ (1)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

ตัวอย่างการคำนวณ: เตรียมสารละลายมาตรฐาน MT ความเข้มข้น 75 ไมโครกรัมต่อลิตร จาก Stock solution 25000 ไมโครกรัมต่อลิตร (25 มิลลิกรัมต่อลิตร) ในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร

จาก $C_1V_1 = C_2V_2$

$$25000 \mu\text{g/L} \times V_1 = 75 \mu\text{g/L} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0.30 \text{ mL}$$

∴ ต้องปิเปต MT จาก Stock solution 0.30 มิลลิลิตร

2. ปรับปริมาตรด้วยฟอสเฟสบัฟเฟอร์ จนมีปริมาตรสุดท้าย 100 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข.1 สัดส่วนปริมาตรของ MT ที่ปิเปต

ความเข้มข้นของ MT (ไมโครกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรที่ใช้ (มิลลิลิตร)
75	0.30
100	0.40
300	1.20
500	2.00
1000	4.00
1500	6.00

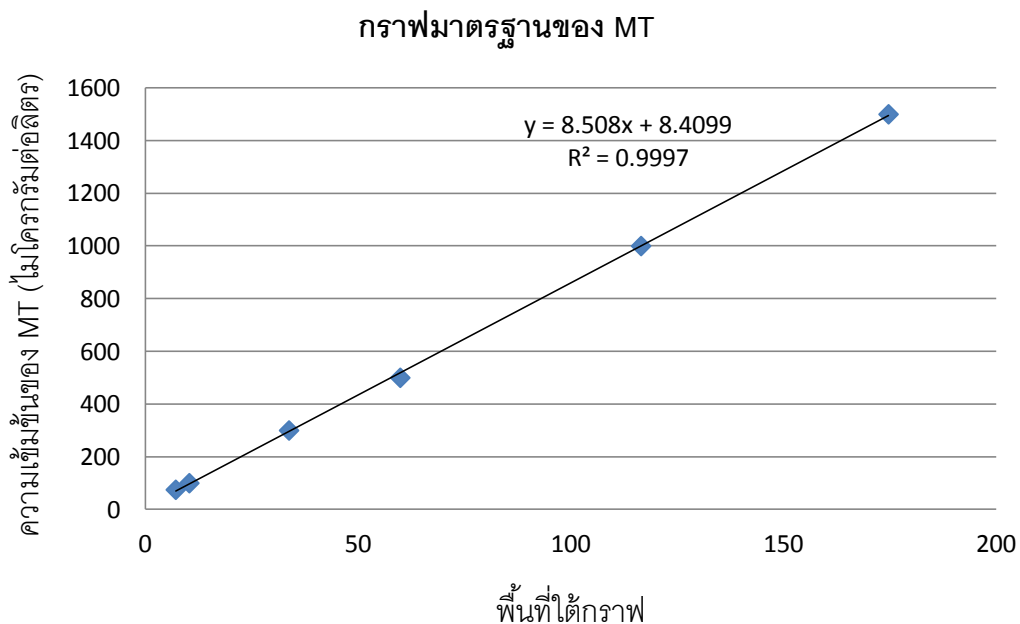
การสร้างกราฟมาตรฐาน

- นำสารละลายมาตรฐานแต่ละความเข้มข้น ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC ด้วย UV detector ที่ความยาวคลื่น 245 นาโนเมตร
- สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟของ MT

ตารางที่ ข.2 พื้นที่ใต้กราฟของ MT ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของ MT (ไมโครกรัมต่อลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ
75	7.160
100	10.352
300	33.788
500	59.939

ความเข้มข้นของ MT (ไมโครกรัมต่อลิตร)	พื้นที่ใต้กราฟ
1000	116.548
1500	174.720



ภาพที่ ข.1 กราฟมาตรฐานของ MT วิเคราะห์ด้วย HPLC-UV

การคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง MT

หลังจากที่สร้างกราฟมาตรฐานแล้ว นำตัวอย่าง MT จากการทดลองไปวิเคราะห์ด้วย HPLC-UV แล้วคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง MT จากสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

การวิเคราะห์ความเข้มข้น MT จากการวัดค่าการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

อุปกรณ์และสารเคมี

1. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Genesys 10 UVScanning, Single cell holder, Thermo Fisher Scientific, USA)
2. Stock solution ของ MT ความเข้มข้น 500 มิลลิกรัมต่อลิตร
3. สารละลายมาตรฐาน MT ความเข้มข้น 5, 10, 15, 25 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร
4. เมทานอล
5. ฟอสเฟตบัฟเฟอร์
6. คิวเวต
7. ขวดวัดปริมาตร
8. ปิเปต

การเตรียม Stock solution ของ MT

1. ชั่ง MT หนัก 0.0515 กรัม (MT >97%, Aldamax Limited)
2. ละลาย MT ด้วยเมทานอลในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
3. เก็บ Stock solution ในขวดสีชา

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน MT

1. ปิเปตสารละลาย MT จาก Stock solution ตามปริมาตรในตารางที่ ก.2 ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร คำนวณจากสมการ (1)

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

ตัวอย่างการคำนวณ: เตรียมสารละลายมาตรฐาน MT ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร จาก Stock solution 500 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขวดวัดปริมาตร 50 มิลลิลิตร

จาก $C_1V_1 = C_2V_2$

$$500 \text{ mg/L} \times V_1 = 5 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

∴ ต้องปิเปต MT จาก Stock solution 1 มิลลิลิตร

2. ปรับปริมาตรด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ จนมีปริมาตรสุดท้าย 50 มิลลิลิตร

ตารางที่ ข.3 สัดส่วนปริมาตรของ MT ที่ปิเปต

ความเข้มข้นของ MT (มิลลิกรัมต่อลิตร)	ปริมาตรที่ใช้ (มิลลิลิตร)
5	0.50
10	1.00
15	1.50
25	2.50
50	5.00

การสร้างกราฟมาตรฐาน

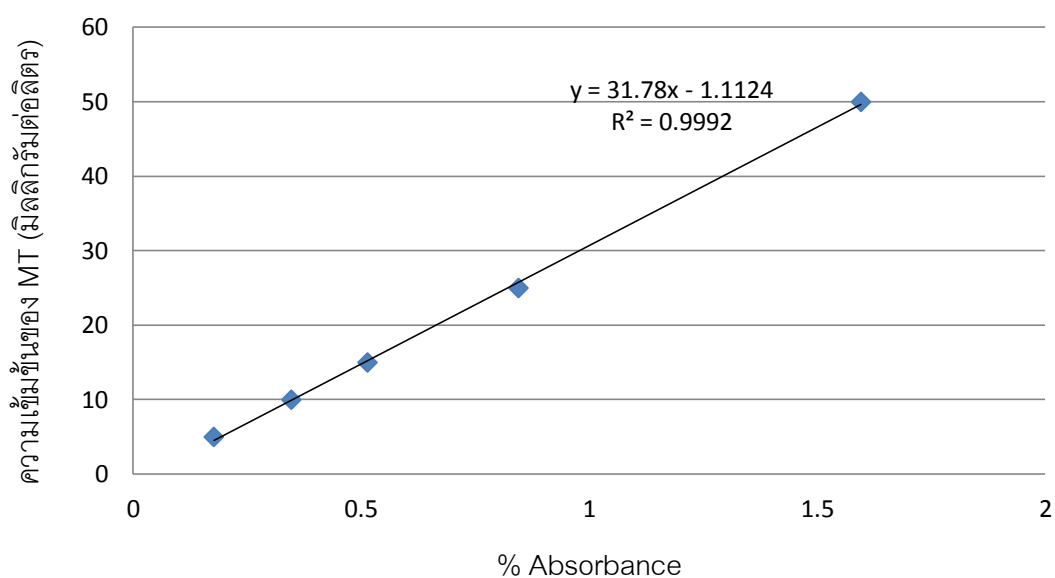
- วัดค่า Blank ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์
- นำสารละลายมาตรฐานแต่ละความเข้มข้น ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร
- สร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานและค่าการดูดกลืนแสง (% Absorbance)

ตารางที่ ข.4 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของ MT (มิลลิกรัมต่อลิตร)	% Absorbance
5	0.177
10	0.347
15	0.514

ความเข้มข้นของ MT (มิลลิกรัมต่อลิตร)	% Absorbance
25	0.845
50	1.596

กราฟมาตรฐานของ MT



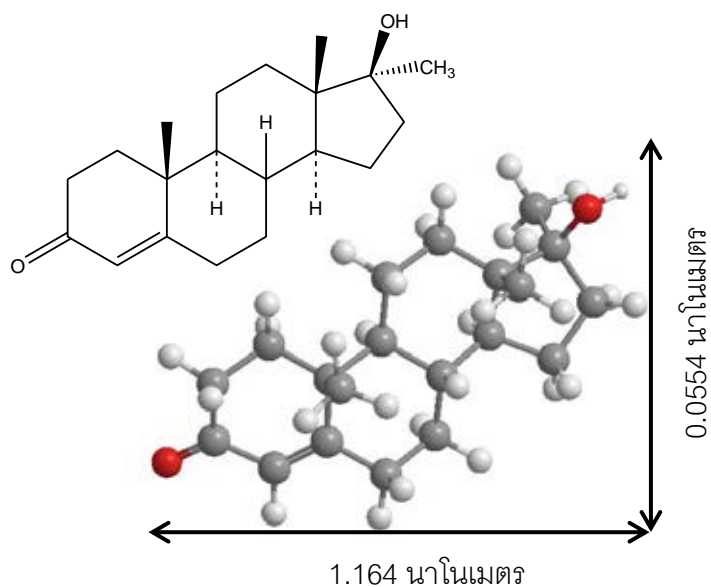
ภาพที่ ข.2 กราฟมาตรฐานของ MT วิเคราะห์ด้วยสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

การคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง MT

หลังจากที่สร้างกราฟมาตรฐานแล้ว นำตัวอย่าง MT จากการทดลองไปวัดค่าการดูดกลืนแสง แล้วคำนวณความเข้มข้นของตัวอย่าง MT จากสมการที่ได้จากกราฟมาตรฐาน

ภาคผนวก ค

ลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ



รูปที่ ค.1 โครงสร้างและขนาดของโมเลกุล MT

ตารางที่ ค.1 การกระจายประจุของโมเลกุล MT

ตำแหน่ง	ประจุ	ตำแหน่ง	ประจุ	ตำแหน่ง	ประจุ	ตำแหน่ง	ประจุ
C (1)	-0.35523	C (14)	-0.26131	H (29)	0.16036	H (42)	0.13686
C (2)	0.33031	C (15)	-0.25921	H (30)	0.15253	H (43)	0.1159
C (3)	-0.33401	C (16)	-0.22543	H (31)	0.1439	H (44)	0.14058
C (4)	-0.05729	C (17)	0.11295	H (32)	0.14894	H (45)	0.12226
C (5)	-0.05254	C (19)	-0.37969	H (33)	0.13515	H (46)	0.26813
C (6)	-0.25488	C (23)	-0.33190	H (34)	0.14197	H (47)	0.12126
C (7)	-0.23258	C (25)	-0.33660	H (35)	0.12623	H (48)	0.12271
C (8)	-0.24931	H (20)	0.16013	H (36)	0.13995	H (49)	0.14572
C (9)	-0.16916	H (21)	0.15087	H (37)	0.12733	H (50)	0.12941
C (10)	-0.14280	H (24)	0.15661	H (38)	0.14817	H (51)	0.13531
C (11)	-0.14418	H (26)	0.16096	H (39)	0.12955	H (52)	0.12643
C (12)	-0.10746	H (27)	0.1754	H (40)	0.14043	O (18)	-0.31140
C (13)	-0.25156	H (28)	0.22266	H (41)	0.14582	O (22)	-0.41824

ตารางที่ ค.2 ข้อมูลจากการคำนวณความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ด้วยวิธีไทเทรตกรด-เบส

SBA-15		A-SBA-15		M-SBA-15		O-SBA-15		P-SBA-15	
pH	ประจุบนพื้นผิว (C/g)	pH	ประจุบนพื้นผิว (C/g)	pH	ประจุบนพื้นผิว (C/g)	pH	ประจุบนพื้นผิว (C/g)	pH	ประจุบนพื้นผิว (C/g)
1.61	43.706	1.65	252.134	1.62	97.626	1.63	150.3191933	1.67	349.367
2.01	21.966	2.11	215.922	2.01	21.966	2.03	64.40959983	2.07	143.652
2.31	9.863	2.54	204.191	2.31	9.863	2.32	20.62196111	2.35	51.450
3.01	2.197	5.07	192.179	3.01	2.197	3.02	4.343216459	3.06	12.452
3.98	-0.455	6.76	144.739	3.93	-1.688	3.87	-3.367484663	3.94	-1.430
4.94	-0.143	7.88	96.572	5.03	0.065	5.11	0.216045849	6.11	0.891
5.56	-0.265	9.23	11.289	5.57	-1.224	5.66	-0.210677907	5.11	-0.749
6.5	-0.992	9.28	2.804	5.93	-0.113	5.75	-1.136061304	5.56	-1.230
8.56	-9.300	9.29	1.882	6.45	-9.682	6.43	-9.683255819	7.58	-9.616
9.18	-95.039	9.30	0.960	9.35	-94.340	9.28	-94.66128105	9.12	-95.228
10.05	-471.673	9.34	-7.539	10.16	-468.552	10.11	-470.0683993	10.07	-471.162
10.42	-939.618	9.83	-89.976	10.83	-899.758	10.62	-924.7721068	10.36	-942.893

ภาคผนวก ง
การศึกษากระบวนการดูดซับ

ตารางที่ ง.1 การศึกษาการหายไปของ MT ในระบบที่พีเอช 5, 7 และ 9

พีเอช	ความเข้มข้น เริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	ความเข้มข้น (เฉลี่ย) ที่ 24 ชั่วโมง ($\mu\text{g/L}$)
5	74.772	74.092
	100.296	100.296
	203.243	202.392
	301.085	301.085
7	72.390	72.220
	96.893	96.808
	196.437	196.437
	297.682	295.980
9	72.220	72.220
	100.296	99.446
	201.542	201.286
	301.085	301.085

ตารางที่ ง.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ

เวลา (นาทึ)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ MT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ($\mu\text{g/L}$)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	101.138	101.138	101.138	101.138	101.138
5	3.570	101.694	14.270	13.662	5.985
15	5.074	97.546	14.199	18.252	8.228
30	9.587	101.138	20.180	18.697	9.513
60	7.517	99.925	17.405	17.011	6.506
240	9.201	99.464	21.486	23.100	10.837
480	13.955	99.902	22.383	26.127	13.665
720	23.550	97.174	32.469	31.045	16.251
960	24.477	98.341	33.067	30.842	18.882
1200	30.302	98.467	34.323	32.298	25.908
1440	31.945	98.467	35.587	33.175	25.889

ตารางที่ ง.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นสูง

ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ MT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ (mg/L)									
เวลา (นาท)	SBA-15	เวลา (นาท)	A-SBA-15	เวลา (นาท)	M-SBA-15	เวลา (นาท)	O-SBA-15	เวลา (นาท)	P-SBA-15
0	15.127	0	15.381	0	15.127	0	15.127	0	15.127
5	8.485	5	15.381	5	12.934	5	9.311	5	10.614
10	8.199	30	15.381	10	11.886	10	7.754	10	10.042
15	6.737	60	15.309	15	10.837	15	6.610	15	9.057
30	10.900	240	15.381	30	12.934	30	9.439	30	10.519
120	12.553	360	15.257	60	13.252	60	10.201	120	12.045
360	12.871	480	15.377	120	13.729	120	10.742	360	12.775
480	13.729	600	15.381	240	13.316	240	11.282	600	13.316
840	14.333	720	15.350	360	13.602	360	12.172	840	13.602
		840	15.298	600	13.856	480	12.648		
				840	14.301	720	13.284		
						840	13.189		

ตารางที่ ง.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ MT ของ PAC ที่ความเข้มข้นสูง

เวลา (นาท)	ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลของ MT ที่ถูกดูดซับด้วย PAC (mg/L)
0	15.605
1	12.630
3	11.063
5	9.079
10	8.600
20	4.985
30	4.217
60	2.266
120	1.434
240	1.466
360	1.402
480	1.082
600	1.114
840	1.082

ตารางที่ 5.5 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่พีเอช 7

ความเข้มข้น เริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณ MT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ($\mu\text{g/g}$)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	15.153	0.000	13.120	16.757	17.964
75	47.208	3.392	47.053	49.268	57.529
100	68.055	0.000	59.413	66.825	74.111
200	75.864	0.000	91.387	97.049	92.779
300	90.860	9.935	125.494	137.077	121.194

ตารางที่ ง.6 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่พีเอช 5

ความเข้มข้น เริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณ MT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ($\mu\text{g/g}$)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	25.000	13.415	24.113	23.672	25.000
75	72.826	14.592	68.272	67.632	71.022
100	97.642	14.175	94.671	91.534	95.297
200	181.156	10.920	186.842	174.587	185.731
300	269.426	28.190	266.792	252.920	262.131
400	352.281	51.466	334.375	322.868	344.562

ตารางที่ ง.7 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับ MT ของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่พีเอช 9

ความเข้มข้น เริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณ MT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ($\mu\text{g/g}$)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	10.175	0.000	10.519	14.622	13.947
75	23.746	1.670	27.851	45.215	37.655
100	23.170	2.610	27.256	53.166	42.419
200	27.242	0.000	30.141	85.552	64.337
300	36.874	0.000	45.271	126.560	101.822

ตารางที่ 8 ปริมาณการดูดซับ MT ในสารละลายผสมของ MT และกรดแทนนิก

ความเข้มข้น MT เริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณ MT ที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ ($\mu\text{g/g}$)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	11.003	0.000	14.889	16.968	17.648
75	47.131	0.236	44.791	51.790	49.903
100	58.528	3.675	58.478	70.299	63.850
200	90.416	8.680	104.380	127.395	112.382
300	111.225	2.288	136.103	159.253	142.700

ตารางที่ ๙.๙ การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับกรดแทนนิกของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ ที่พีเอช 7

ความเข้มข้นกรดแทนนิก เริ่มต้น (mg/L)	ปริมาณกรดแทนนิกที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง (mg/g)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	4.198	4.008	0.781	0.000	2.213
15	12.104	11.370	0.670	0.000	3.184
25	3.448	17.807	0.000	0.104	0.000
50	7.479	35.790	2.176	3.754	3.155
75	1.503	56.357	0.089	3.053	3.488
100	2.734	75.347	2.462	9.370	4.828

ตารางที่ ง.10 ปริมาณการดูดซับกรดแทนนิกในสารละลายผสมของ MT และกรดแทนนิก

ความเข้มข้น MT เริ่มต้น (mg/L)	ปริมาณกรดแทนนิกที่ถูกดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดต่าง (mg/g)				
	SBA-15	A-SBA-15	M-SBA-15	O-SBA-15	P-SBA-15
0	0.000	18.236	0.000	0.000	0.000
25	0.896	17.407	0.000	1.223	1.629
75	0.979	18.012	0.000	1.242	1.688
100	1.660	17.690	0.000	0.000	1.674
200	0.605	17.832	0.000	1.228	1.305
300	1.067	18.210	0.000	1.291	1.718

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวฉมณรี สุขเกษม เกิดเมื่อวันที่ 14 มีนาคม พ.ศ. 2530 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิตที่ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2553

ผลงานวิจัยส่วนหนึ่งจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้เผยแพร่ในงานประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 12 จัดที่โรงแรมพลูแมนขอนแก่น ราชชา ออร์คิด จังหวัดขอนแก่น ระหว่างวันที่ 27 - 29 มีนาคม 2556