



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะด้วยซิลิกาเจล
ที่ดัดแปรด้วย Benzothiazol Ethylacetate

โดย นางสาววัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์

31 กรกฎาคม 2549

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาการสกัดไอออนของโลหะด้วยซิลิกาเจล ที่ดัดแปรด้วย Benzothiazolyl Ethylacetate

คณะผู้วิจัย

นางสาววัลภา เอื่องไมตรีภิรมย์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
นายรัชชัย ดันทุลานี (นักวิจัยที่เลี้ยง) คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Executive summary

Extraction Study of Metal Ions by Silica Gel modified with Benzothiazolyl Ethylacetate

Introduction: Silica gel has been modified with chelating group in order to use in many fields of application such as an ion exchanger, liquid chromatography. Of particular interest is the use of these materials as adsorbent of metal ions from dilute solutions. The preparation of chemically modified silica gel with organic molecules containing nitrogen, sulfur, oxygen and the study of the adsorption of metal ions are great interesting. Because the heavy metals such as Pb, Cu, and Cd are widely used in many applications, but the pollution of these metals is one of the most environmental problems because of their toxicity. However, the quantification determination of heavy metal in trace level is very difficult, because the amount of metals is lower than LODs of the instrument such as flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Moreover, problem from non suitable matrix involves in unable direct determination. Thus solid-phase extraction (SPE) is intended to achieve (i) removal of unwanted molecules from the sample, (ii) removal of sample matrix or solvent exchanger and (iii) preconcentration for determination by FAAS. The objective of this work is a synthesis of silica gel chemically modified with benzothiazolyl moiety and a study of the adsorption of Pb, Cu, Ni, Co and Cd from aqueous solution. The optimum condition, thermodynamic results and the application of this modified silica gel to preconcentration of natural water are reported.

Methodology:

Synthesis of Si-Benzo. Benzothiazolyl-functionalized silica gel (Si-Benzo) was prepared via 3 steps: 1. the synthesis of 2-benzothiazole ethyl acetate 2. the preparation of 3-aminopropyl silica gel (Si-Amine) and 3. the reaction of Si-Amine and 2-benzothiazole ethyl acetate via amide linkage. The functional group on modified silica gel was characterized by ATR-Spectroscopy. The organic moieties were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer (DPX-300 Bruker Biospin for solid state NMR; Varian 400 MHz for solution state NMR) and elemental analysis.

Adsorption studies: The effects of solution pH and contact time on the sorption of metal ions were evaluated on *batch method*. A suspension of 20 mg of Si-Benzo in 5.00 mL of metal solution at a concentration of 10 ppm for Pb^{2+} , 5 ppm for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and 2 ppm for Cd^{2+} , was mechanically stirred at room temperature. The temperature was controlled at 298 ± 1 K for adsorption isotherm experiment. After extraction, the solid phase was separated by centrifugation

at 3500 rpm for 5 minutes. Residual metal concentration of the supernatant was determined by FAAS. The *column method* was investigated to obtain the optimum conditions for sorption and desorption of each metal. A mini-column was prepared by using homemade columns. The metal ion solutions were adjusted to appropriate pH before passing through the mini-column at a controlled flow rate. The sorbed ions were desorbed by passing 5.00 mL of 1 % HNO_3 at a flow rate of 0.5 mL/min. The sample volume effect was investigated by varying the sample volume from 25 to 100 mL. The effect of interfering ion was also studied by adding the interfering ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} as nitrate salt, Cl^- , SO_4^{2-} as sodium salt) at 3 levels of concentration (10, 100 and 1000 ppm). *Real sample analysis.* The application of Si-Benzo to Pb^{2+} and Cu^{2+} preconcentration was investigated in real sample systems: CU pond, tap water, and drinking water using the column method under the optimum conditions.

Results, Discussion and Conclusion: In the modification stage, silica gel was activated via the reaction of organosilane compound. The amine group can react with 2-benzothiazole ethyl acetate to form amide linkage. The novel modified silica gel was characterized by ^{13}C NMR solid state to confirm that the organic moieties were obtained on the silica surface. The ^{13}C NMR signals are : δ 188.48 ppm ($-\text{NHCO}-$), δ 122.97-168.46 ppm (C in aromatic), δ 42.94 ppm ($-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), δ 22.76 ppm ($-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), and δ 10.33 ppm ($-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). The elemental analysis results show the difference of %C, %H, %N in each synthetic step indicating that the variation of the organic moieties was obtained. For batch method study, the results show that the optimum pH ranges for metals extraction were 4-6. The difference of adsorption for each metal probably due to their size, degree of hydration and their binding constant with the ligand immobilized onto phase. The contact times to reach the equilibrium were less than 10 minutes. The adsorption isotherm fitted the Langmuir's model showed the maximum sorption capacities of 0.22, 0.14, 0.013, 0.007 and 0.005 mmol/g for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} , respectively. Si-Benzo shows comparable capacity level to several sorbents presented in previous reports, especially the sorption capacity for Pb(II). In the flow system, a column packed Si-Benzo at 20 mg for metal ions was studied at a flow rate of 2.5 mL/min. The sorbed metals were eluted by 1% HNO_3 at a flow rate of 0.5 mL/min. As sodium, potassium, magnesium, calcium, chloride and sulfate are found in all natural water samples and have the capability to complex with many metal ions. Therefore, the presence of these ions may be resulting in the reduction of overall extraction. Thus, the effect of interfering ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-}) at 3 levels of concentration (10, 100 and 1000 mg/L) on the sorption efficiency of Pb^{2+} and Cu^{2+} was studied using the recommended column method under the optimum condition. The recoveries of Pb^{2+} and Cu^{2+} in the presence of interfering ions were insignificant different in comparison with the value observed in its absence. This result

demonstrates that Si-Benzo may be used to enrich lead and copper ions from natural water samples. The application of this modified silica gel to preconcentration of Pb^{2+} and Cu^{2+} for pond water, tap water and drinking water under the optimum conditions gave high accuracy and precision ($\% \text{RSD} \leq 7$).

Abstract

A new chemically modified silica gel with benzothiazolyl ethylacetate (Si-Benzo) has been synthesized. This sorbent was characterized by ATR-spectrometry, solid state NMR spectrometry and elemental analysis. The metal sorption properties of Si-Benzo were studied towards Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Cd^{2+} . The determination of metal ions was carried out on FAAS. For batch method, the optimum pH ranges for metals extraction were 4-6. The contact times to reach the equilibrium were less than 10 minutes. The adsorption isotherm fitted the Langmuir's model showed the maximum sorption capacities of 0.22, 0.14, 0.013, 0.007 and 0.005 mmol/g for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} , respectively. In the column system, a mini-column packed Si-Benzo at 20-70 mg for metal ions was studied at a flow rate of 2.5 mL/min. The sorbed metals were eluted by 1% HNO_3 at a flow rate of 0.5 mL/min. No interference from Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} at 10, 100 and 1000 mg/L was observed. The preconcentration factor obtained was 20 for Pb^{2+} and Cu^{2+} . The preconcentration procedure was applied to the analysis of natural water samples. The accuracy was evaluated by spiked method. The results showed that the preconcentration of Pb^{2+} and Cu^{2+} for pond water, tap water and drinking water from chulalongkorn university under the optimum conditions gave high accuracy and precision (%RSD $\leq$ 7).

บทคัดย่อ

ได้สังเคราะห์ซิลิกาเจลดัดแปรทางเคมีด้วยเบนโซไทโอไซ เอทิลแอซิเตตชนิดใหม่ (Si-Benzo) ทำการพิสูจน์ลักษณะเฉพาะโดยเอทีอาร์-สเปกโทเมตรี เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทเมตรีแบบสถานะของแข็ง และการวิเคราะห์ธาตุ ศึกษาสมบัติการดูดซับโลหะของ Si-Benzo ได้แก่ ไอออนตะกั่ว ไอออนทองแดง ไอออนนิกเกิล ไอออนโคบอลต์ และไอออนแคดเมียม โดยตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะด้วย FAAS สำหรับระบบแบบพีช พบว่าช่วงพีเอชที่เหมาะสมในการสกัดโลหะอยู่ในช่วง 4 ถึง 6 เวล่าน้อยกว่า 10 นาทีทำให้การสกัดเข้าสู่สมดุล การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่เป็นไปตามแบบจำลองแลงเมียร์โดยให้ค่าความจุการดูดซับสูงสุดเป็น 0.22, 0.14, 0.013, 0.007 และ 0.005 มิลลิโมล/กรัม สำหรับไอออนตะกั่ว ไอออนทองแดง ไอออนโคบอลต์ ไอออนแคดเมียม และไอออนนิกเกิล ตามลำดับ ในระบบคอลัมน์ ใช้คอลัมน์ขนาดเล็กที่บรรจุ Si-Benzo น้ำหนัก 20-70 มิลลิกรัม ที่อัตราการไหลสารละลายโลหะผ่านคอลัมน์เป็น 2.5 มิลลิลิตร/นาที ชะโลหะที่ถูกดูดซับในคอลัมน์ด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตร/นาที ไอออนแทรกสอดอื่นๆ ได้แก่ ไอออนโซเดียม ไอออนโพแทสเซียม ไอออนแมกนีเซียม ไอออนแคลเซียม ไอออนคลอไรด์ และไอออนซัลเฟต ที่ระดับความเข้มข้น 10, 100 และ 1000 มิลลิกรัม/ลิตร ไม่มีผลต่อการสกัด ได้ค่าפקเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นเป็น 20 สำหรับไอออนตะกั่วและทองแดง ทำการประยุกต์วิธีการเพิ่มความเข้มข้นสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำธรรมชาติ โดยใช้วิธีการเดิมเพื่อบ่งบอกความแม่นยำ ผลการทดลองพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นไอออนตะกั่ว และไอออนทองแดงในน้ำจากแม่น้ำประปา และน้ำดื่ม จากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดให้ความแม่นยำและความเที่ยงสูง โดยมี $\%RSD \leq 7$

สารบัญ

หน้า

Executive sammary	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
สารบัญ	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 สารรองรับของแข็ง (solid support): ซิลิกาเจล	2
1.2 คีเลติงเอเจนต์ (chelating agent)	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review)	4
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย	7
บทที่ 2 การทดลอง	8
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	8
2.2 สารเคมี	9
2.3 การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อกับ benzothiazolyl	9
2.4 การสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบแบบทซ์	11
2.5 การสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบคอลัมน์	12
2.6 การเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วด้วย Si-Benzo ในน้ำธรรมชาติ	14
บทที่ 3 ผลการทดลอง วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง	15
3.1 การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อกับ benzothiazolyl (Si-Benzo)	15
3.2 ผลการสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบแบบทซ์	18
3.2.1 ผลของ pH ของสารละลายไอออนโลหะต่อการสกัด	18
3.2.2 เวลาที่ใช้สกัด (contact time)	19
3.2.3 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ	19
3.3 ผลการสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบคอลัมน์	23
3.3.1 อัตราการไหลของสารละลายโลหะผ่านคอลัมน์	23
3.3.2 ความเข้มข้นของตัวชะ	24
3.3.3 การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไอออนทองแดงและตะกั่ว	26
3.3.4 ความเข้มข้นของไอออนทองแดงและตะกั่วต่ำที่สุดที่สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้ และ linear range	27
3.3.5 ผลของไอออนแทรกสอดต่อการเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่ว	28
3.4 การเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วด้วย Si-Benzo ในน้ำธรรมชาติ	29
3.5 สรุปผลการทดลอง	30
เอกสารอ้างอิง	31
Output	33
ภาคผนวก	34

บทที่ 1

บทนำ

การพัฒนาทางการเกษตร อุตสาหกรรมและเทคโนโลยีได้ก่อให้เกิดการแพร่กระจายของโลหะสู่สิ่งแวดล้อมมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหาการปนเปื้อนของโลหะหนักเช่น ตะกั่ว แคดเมียม หรือ ทองแดง เป็นต้น ทำให้เกิดการสะสมของโลหะหนักในสิ่งมีชีวิตต่างๆ รวมทั้งในแหล่งน้ำธรรมชาติ ในดิน ถ้าหากมนุษย์ได้รับโลหะหนักเข้าสู่ร่างกายแล้วเกิดการสะสมจนมีปริมาณมากเกินไปจะก่อให้เกิดอันตรายมาก เนื่องจากความเป็นพิษของโลหะเหล่านั้น แม้ว่าการปนเปื้อนของโลหะในธรรมชาติจะมีปริมาณไม่มาก แต่ยังคงมีความจำเป็นในการตรวจวัดปริมาณโลหะหนักที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมอย่างสม่ำเสมอ เพื่อเฝ้าระวังไม่ให้มีค่าเกินกว่าค่ามาตรฐาน นอกจากนี้ยังเป็นข้อมูลที่ใช้สำหรับระดับความเป็นพิษที่อาจเกิดขึ้นได้ด้วย

การตรวจวัดปริมาณโลหะหนักในแหล่งต่างๆ มีข้อจำกัด เนื่องจากความเข้มข้นของโลหะหนักที่มีในธรรมชาติอยู่ในระดับที่ต่ำมาก (trace level) จึงต้องเลือกใช้เทคนิคที่มีความไวของการตรวจวัดสูง เช่น เทคนิค Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) ที่แม้ว่าจะมีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดของเครื่องมือ (limit of detection, LOD) ต่ำ แต่ในการวิเคราะห์ต้องอาศัยทักษะความชำนาญของผู้ตรวจวัด ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน และมีค่าใช้จ่ายสูง ส่วนเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) ที่มีระบบการทำงานแบบ simultaneous ซึ่งจะทำให้วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว สามารถลดระยะเวลาการวิเคราะห์ในกรณีที่มีสารตัวอย่างเป็นจำนวนมากได้ แต่ยังคงมีค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้น เทคนิคหนึ่งที่ได้รับการนิยมนับเป็นอย่างมากในการตรวจวัดปริมาณโลหะหนัก คือ Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ให้ความแม่นยำ (accuracy) และความเที่ยง (precision) สูง ประกอบกับเครื่องมือสามารถใช้งานได้ง่ายและมีราคาถูก แต่ปัญหาที่สำคัญอย่างยิ่งของการตรวจวัดด้วยเทคนิค FAAS คือ มีความไวของการตรวจวัดต่ำ หรืออาจกล่าวได้ว่ามีค่า LOD สูงเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น ดังนั้นขั้นตอนการเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) ก่อนทำการตรวจวัดจึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยพัฒนาเทคนิคนี้ ให้ตรวจวัดปริมาณโลหะหนักที่มีอยู่ในระดับต่ำได้

นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้น ยังทำให้แยกโลหะหนักออกจากสารแทรกสอด (interfering species) หรือเมทริกซ์ (matrix) อื่นๆ และยังถ่ายโอนไปอยู่ในเฟสที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ได้อีกด้วย วิธีเพิ่มความเข้มข้นของโลหะหนักจากสารละลายในน้ำ (aqueous solution) มีหลายวิธี เช่น การสกัดแบบของเหลว (solvent extraction หรือ liquid - liquid extraction, LLE) การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) การสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid-phase extraction, SPE) เป็นต้น ในหลายๆวิธีนี้ การสกัดด้วยเฟสของแข็งโดยการใช้คีเลติงเอเจนต์ (chelating agent) ที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะหนักได้ ยึดติดกับสารรองรับของแข็ง (solid support) เป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความเข้มข้น เนื่องจากใช้งานได้หลายสภาวะ เลือกจำเพาะค่อนข้างสูง (selectivity) มีค่าความจุการดูดซับไอออนโลหะสูง และยังชะ (elute) โลหะออกจากเฟสของแข็งได้ง่าย รวมทั้งสามารถประยุกต์กับคอลัมน์ขนาดเล็กเพื่อให้สามารถทำงานได้สะดวกและรวดเร็วยิ่งขึ้น

แนวคิดหลักของการสกัดด้วยเฟสของแข็ง [1] คือ วัสดุที่ใช้เป็นเฟสของแข็งเป็นอนุภาคทรงกลมลอยอยู่ในสารละลายตัวอย่าง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10-50 μm พื้นที่ผิว 200-800 m^2/g การที่เฟสของแข็งมีพื้นที่ผิวมากจะทำให้ตัวถูกละลาย (solute) กระจายไปสู่เฟสของแข็งได้อย่างรวดเร็ว หลังจากที่ยุ่ดการเขย่าหรือกวนเฟสของแข็งควรนอนกันได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งการสกัดโดยการเขย่าหรือกวนนี้เรียกว่า การสกัดแบบแบทช์ (batch extraction) โดยจะมีสมดุลของตัวถูกละลายระหว่างสองเฟสเพียงหนึ่งสมดุล การสกัดแบบแบทช์นี้นิยมใช้ในการวิเคราะห์ที่ไอออนโลหะมากเนื่องจากทำได้สะดวก ไม่มีข้อจำกัดของเวลาในการสกัด สามารถเขย่าหรือกวนเฟสของแข็งกระจายอยู่ในสารละลายได้ตลอดเวลา การสกัดอีกประเภทหนึ่งเรียกว่า การสกัดแบบคอลัมน์ (column extraction) เป็นการสกัดโดยผ่านสารละลายตัวอย่างที่เป็นของเหลวไปยังคอลัมน์ขนาดเล็ก (mini-column) ที่บรรจุด้วยเฟสของแข็งอย่างต่อเนื่อง ทำให้ใช้สารละลายได้ในปริมาณมากจึงเหมาะสำหรับใช้เพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย ระบบคอลัมน์นี้จะมีสมดุลเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีหลายสมดุล เนื่องจากตัวถูกละลายจะกระจายตัวไปยังเฟสของแข็งตั้งแต่ช่วงต้นของคอลัมน์ และตัวถูกละลายที่เหลือในของเหลวจะสัมผัสกับเฟสของแข็งใหม่ ๆ อย่างต่อเนื่องขณะที่ผ่านคอลัมน์ การสกัดแบบนี้ยังสามารถพัฒนาเป็นระบบอัตโนมัติจนถึงขั้นการวิเคราะห์ได้ด้วย

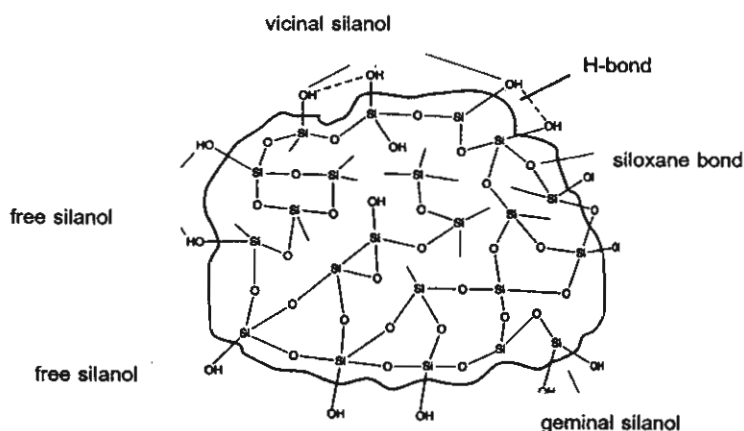
1.1 สารรองรับของแข็ง (solid support): ซิลิกาเจล [2]

ซิลิกาเจลเป็นของแข็งอสัณฐานที่มีรูพรุน (amorphous porous solid) มีพื้นที่ผิวอยู่ระหว่าง 50-500 m^2/g และขนาดรูพรุนเป็น 50-500 Å ข้อดีของซิลิกาเจล คือ ไม่เป็นพิษ ไม่ลุกติดไฟ มีความเฉื่อยทางเคมีสูง มีพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนหลากหลาย ทำให้สามารถใช้ได้อย่างกว้างขวาง และนอกจากนี้ยังมีราคาไม่สูง จึงทำให้นิยมใช้กับงานด้านการสกัดด้วยเฟสของแข็ง

ซิลิกาเจลประกอบด้วยพันธะ siloxane (Si-O-Si) และหมู่ซิลานอล (Si-OH) อยู่ที่พื้นผิว โดยหมู่ซิลานอล ยังแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท แสดงดังรูปที่ 1.1 คือ

- (1) free silanol เป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่แยกอยู่เดี่ยว ๆ บนพื้นผิวของซิลิกาเจล
- (2) geminal silanol เป็นหมู่ไฮดรอกซิลสองหมู่ที่อยู่บนซิลิกอนอะตอมเดียวกัน
- (3) vicinal silanol เป็นหมู่ไฮดรอกซิลสองหมู่ที่ต่อบนซิลิกอนที่เชื่อมต่อกัน

ดังนั้น จึงสามารถดัดแปร (modify) ซิลิกาเจลโดยผ่านปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ (nucleophilic substitution) ที่อะตอมซิลิกอนของพันธะ siloxane หรืออาจทำปฏิกิริยาโดยตรงที่หมู่ซิลานอล ซึ่ง geminal silanol และ vicinal silanol สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมอื่น ๆ รวมทั้งหมู่ซิลานอลเหล่านี้ เป็นหมู่ที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจึงมักใช้เป็นส่วนหลักในการดัดแปรทางเคมี



รูปที่ 1.1 ลักษณะโครงสร้างของซิลิกาเจล

1.2 คีเลติงเอเจนต์ (chelating agent)

กลไกหนึ่งในการสกัดตัวถูกละลายที่เป็นไอออนโลหะคือ การคีเลต (chelation) ระหว่างไอออนโลหะกับคีเลติงเอเจนต์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นลิแกนด์นั้นจะมีอะตอมที่ใช้สำหรับคีเลต มีอยู่หลายชนิดดังนี้

- (1) อะตอมไนโตรเจน เช่น เอมีน (amine) และเอโซ (azo)
- (2) อะตอมออกซิเจน เช่น คาร์บอกซิลิก (carboxylic) เอไมด์ (amide) ไฮดรอกซิล (hydroxyl) อีเทอร์(ether) และคาร์บอนิล (carbonyl)
- (3) อะตอมซัลเฟอร์ เช่น thiol, thiocarbamate และ thioether

ความจำเพาะของลิแกนด์ต่อไอออนโลหะ พิจารณาได้จากหลัก Hard Soft Lewis Acid Base โดยในปี ค.ศ. 1960 Ralph Pearson [3] ได้พยายามอธิบายความแตกต่างของความสามารถในการให้คู่อิเล็กตรอนของ Lewis base และการรับคู่อิเล็กตรอนของ Lewis acid และจำแนก Lewis base และ Lewis acid ออกเป็น hard, borderline และ soft ดังแสดงในตารางที่ 1.1

สำหรับการสกัดด้วยเฟสของแข็งจะเชื่อมต่อกีเลติงเอเจนต์กับสารรองรับของแข็งด้วยวิธีทางเคมี ได้แก่ การดูดซับ (adsorb) คีเลติงเอเจนต์บนสารรองรับของแข็งโดยตรง ซึ่งทำได้ง่ายแต่แรงยึดเหนี่ยวระหว่างคีเลติงเอเจนต์กับสารรองรับของแข็งจะไม่แข็งแรง อีกวิธีหนึ่งเป็นการดัดแปรคีเลติงเอเจนต์บนสารรองรับของแข็งผ่านปฏิกิริยาเคมี ทำให้การยึดติดแข็งแรง ไม่สูญเสียคีเลติงเอเจนต์ทั้งในขั้นตอนการสกัดและการชะ

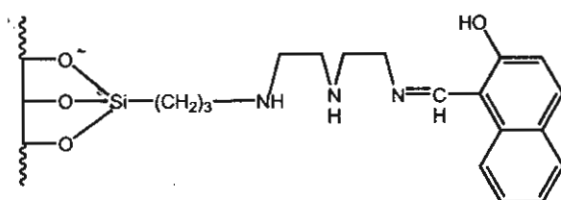
ตารางที่ 1.1 Pearson Hard Soft [Lewis] Acid Base Species

ประเภท	Lewis acid	Lewis base
Hard	H^+ Na^+ K^+ Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Mo^{3+} Mn^{2+} Al^{3+} Sc^{3+} In^{3+} Cr^{3+} Co^{3+} Fe^{3+} Ti^{4+} Zr^{4+} U^{4+} Ce^{3+} Sn^{4+} BF_3 $AlCl_3$ SO_3 NO_2^+	H_2O OH^- F^- PO_4^{3-} SO_4^{2-} Cl^- ClO_4^- NO_3^- NH_3
Boderline	Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Pb^{2+} Sn^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+} Ir^{3+} Ru^{2+}	$[N_3]^-$ Br^- SO_3^{2-} N_2 NO_2^- 
Soft	Cu^+ Ag^+ Au^+ Tl^+ Hg_2^{2+} Pd^{2+} Cd^{2+} Pt^{2+} Tl^{3+} BH_3 Br^+ I^+ Br_2 I_2	I^- CN^- CO H^- R^-

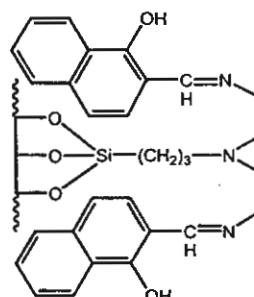
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review)

มีการพัฒนาการสังเคราะห์เฟสของแข็งโดยการเชื่อมต่อกันกับซิลิกาเจลสำหรับประยุกต์ในด้านเคมีวิเคราะห์ [4-11] อย่างต่อเนื่อง เช่น การเพิ่มความเข้มข้น การแยกโลหะแตรนซิชันออกจากโลหะอื่น เป็นต้น เนื่องจากเตรียมง่ายและการเชื่อมต่อกันกับซิลิกาเจลนั้นจะช่วยเพิ่มความจุการดูดซับไอออนโลหะด้วย ดังเช่นรายงานวิจัยของ Chiron และคณะ [12] แสดงให้เห็นว่าค่าความจุการดูดซับ Cu^{2+} และ Pb^{2+} ของซิลิกาเจลที่มีการเชื่อมต่อกับยอนพันธ์ ethylenediamine เพิ่มขึ้นเป็น 0.261 และ 0.184 mmol/g ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาเจลที่ไม่มีการดัดแปรซึ่งสามารถดูดซับ Cu^{2+} และ Pb^{2+} ได้เพียง 0.036 mmol/g และ 0.019 mmol/g ตามลำดับ

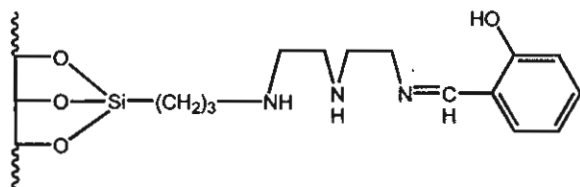
Soliman และคณะ [13] ได้ดัดแปรซิลิกาเจลให้มีหมู่เอมีน (I กับ III) และ Schiff-base (II กับ IV) เพื่อสกัด Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Pb^{2+} ด้วยวิธีการสกัดแบบแบทช์และแบบคอลัมน์ พบว่าซิลิกาเจลชนิด I และ III มีความจำเพาะต่อการสกัด Cu^{2+} โดยมีค่าความจุการดูดซับเป็น 0.940 mmol/g และ 0.957 mmol/g ตามลำดับ ส่วนซิลิกาเจลชนิด II และ IV มีความจำเพาะต่อ Fe^{3+} มากกว่า Cu^{2+}



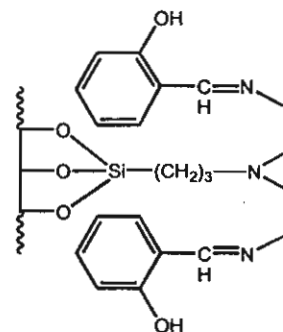
I



II



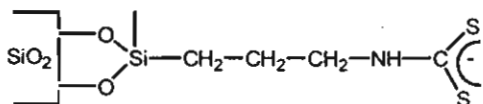
III



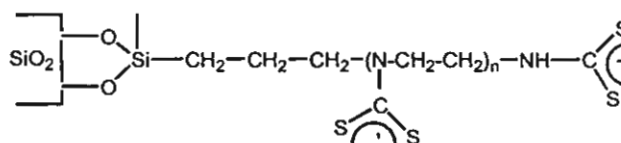
IV

การเติมคีเลตเชิงเอเจนต์บนซิลิกาเจลนั้นมักจะผ่านขั้นตอนเพียงไม่กี่ขั้นตอนดังเช่น Mahmoud และ Soliman [9] รายงานว่าสามารถเชื่อมต่อ 5-formyl-3-arylaazo-salicylic acid บนซิลิกาเจลได้ด้วยปฏิกิริยาเพียงขั้นตอนเดียว และพบว่าซิลิกาเจลดัดแปรนี้มีความจำเพาะต่อการสกัด Fe^{3+} โดยสามารถสกัดได้ 1.24-1.32 mmol/g โดยเกิดอันตรกิริยาผ่าน arylazo บนซิลิกาเจล ทั้งนี้ Mg^{2+} , Ca^{2+} และ Mn^{2+} ไม่รบกวนการสกัด ในขณะที่ Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} และ Pb^{2+} มีผลต่อการสกัด Fe^{3+} บ้าง นอกจากนี้ยังพบว่า Cr^{3+} รบกวนการสกัดของ Fe^{3+} มากที่สุดเนื่องจากสามารถคีเลตกับหมู่ salicylic acid ได้ดี

อนุพันธ์อีกชนิดหนึ่งที่มีการเชื่อมต่อกับซิลิกาเจลคืออนุพันธ์ dithiocarbamate ดังเช่นงานวิจัยของ E.M. Mahmoud [14] ได้เตรียมซิลิกาเจลชนิด V-VIII ซึ่งมีอะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์สำหรับคีเลต เพื่อใช้เป็นเฟสของแข็งสำหรับสกัด Hg^{2+} พบว่าซิลิกาเจลดัดแปรทั้ง 4 ชนิดนี้มีความจำเพาะต่อ Hg^{2+} โดยที่ Cu^{2+} จะรบกวนการสกัดเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ยังทดสอบประสิทธิภาพของซิลิกาเจลดัดแปรทั้ง 4 ชนิดนี้ในการแยก Hg^{2+} ที่ปนเปื้อนในน้ำธรรมชาติ ได้แก่ น้ำประปาและน้ำทะเล พบว่าได้ผลดี โดยเมทริกซ์ไม่มีผลต่อการสกัด Hg^{2+} เมื่อใช้ซิลิกาเจลชนิด VII และ VIII และงานวิจัยของ Fonseca และคณะ [15] รายงานว่า silica-propylpiperazinedithiocarbamate สามารถสกัด Cr^{3+} , Fe^{3+} และ Co^{2+} ได้



V



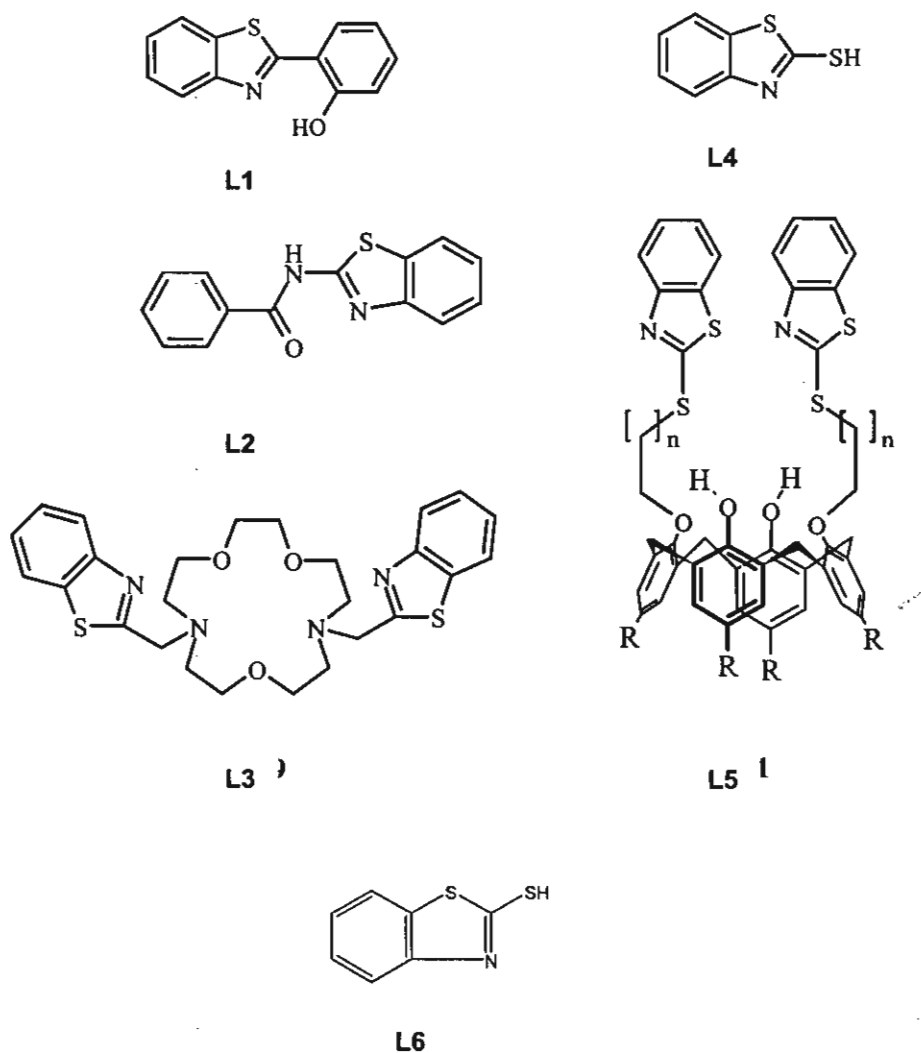
VI (n=1) VII (n=2) VIII (n=3)

มีงานวิจัยด้านการประยุกต์เฟสของแข็งสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะกันอย่างต่อเนื่องกว้างขวาง [16-18] เช่น ซิลิกาเจลที่มีหมู่ 2-mercapto-5-phenylamino-1,3,4-thiadiazole สามารถเพิ่มความเข้มข้น Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Hg^{2+} ที่ระดับความเข้มข้นต่ำได้ถึง 15-20 เท่า ส่วนการประยุกต์ทางโครมาโทกราฟีก็มีการศึกษาเช่นเดียวกัน [19-21] เช่น ซิลิกาเจลที่มีหมู่ 2-pyridinecarboxyaldehyde

phenylhydrazone สามารถใช้แยกของผสมไอออนโลหะ ได้แก่ Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} และ Cu^{2+} โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) ที่มีคลอไรด์หรือเปอร์คลอเรตเป็นองค์ประกอบ

นอกจากนี้การดัดแปรซิลิกาเจลด้วยมาโครโมเลกุล (macromolecule) ก็เป็นที่สนใจของนักวิจัย เช่น โมเลกุลในกลุ่มคาลิซารีน ซึ่งเตรียมเป็นอนุพันธ์ต่างๆได้ง่ายและมีความหลากหลาย ดังรายงานของ Duhart และคณะ [22] พบว่า calix[4]arenebiscrown-6 แบบไม่สมมาตรที่เชื่อมต่อกับซิลิกาเจลสามารถแยกซีเซียมออกจากของเสียทางนิวเคลียร์ได้แต่ยังมีประสิทธิภาพด้อยกว่าการสกัดแบบของเหลว

คีเลตติ้งเอเจนต์ที่มีหมู่ benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบ เป็นลิแกนด์กลุ่มหนึ่งที่พบว่าสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะ (metal-ligand complexes) ได้ดี ตัวอย่างของลิแกนด์ในกลุ่มนี้แสดงดังรูปที่ 1.2 อะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในหมู่ benzothiazolyl จะประพฤติตัวเป็น donor atom ในขณะที่ไอออนโลหะแทรนซิชันจะรับอิเล็กตรอน เช่น 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzothiazole (L1) จะตกตะกอนกับ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} และ Ni^{2+} ในสารละลายบัฟเฟอร์ acetic-acetate [23] หรือ *N*-benzothiazol-2-yl-benzamide (L2) เกิดสารเชิงซ้อนได้กับ Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} และ Zn^{2+} [24] หมู่ benzothiazolyl ที่ต่ออยู่กับวง diazacrown ether (L3) สามารถส่งผ่าน Ag(I) แบบ liquid-membrane transport อย่างมีความจำเพาะ [25] นอกจากนี้ ยังมีรายงานว่า 2-mercaptobenzothiazole (L4) เกิดสารเชิงซ้อนได้กับ Bi, Cd, Co, Cu, Au, Pb, Hg, Ni, Tl และ Zn [26] หรือ mercaptobenzothiazole ที่ต่อกับ calix[4]arenes (L5) ยังใช้ในการสร้าง Ag^+ -Ion Selective Electrode ซึ่งพบว่า มีความจำเพาะต่อ Ag^+ เหนือ Hg^{2+} มาก [27] ซึ่ง S. Afsaneh และคณะ [28] ได้ทำการดัดแปรซิลิกาเจลด้วยลิแกนด์ในกลุ่มนี้ ได้แก่ 2-mercaptobenzothiazole (L6) เพื่อใช้เป็นเฟสของแข็งในการเพิ่มความเข้มข้นของ Ag^+ โดยใช้สารละลาย sodium thiosulfate เป็นตัวชะไอออนโลหะออกจากเฟสของแข็ง ในงานวิจัยนี้รายงานค่าแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration factor) เท่ากับ 300 ค่าความจุการดูดซับเท่ากับ 343 $\mu g/g$ และ %R.S.D. เท่ากับ 2.04 ($n=7$)



รูปที่ 1.2 ตัวอย่างของลิแกนด์ที่มีหมู่ benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบ

1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

เนื่องจากลิแกนด์ที่มีหมู่ benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบสามารถเกิดคีเลตกับไอออนโลหะได้หลากหลายชนิด โดยเฉพาะกลุ่มโลหะหนัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกลิแกนด์ที่มีหมู่ดังกล่าวมาสำหรับเตรียมคีเลตเชิงซิลิกาเจลชนิดใหม่โดยผ่านอะมิโนโพรพิลซิลิกาเจล และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดไอออนโลหะหนักทั้งแบบแบทช์และคอลัมน์ ได้แก่ pH เวลาในการสกัด ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ ค่าความจุการดูดซับไอออนโลหะ อัตราการไหลผ่านคอลัมน์ของสารละลาย ผลของไอออนแทรกสอด (interfering ions) ต่อการสกัดและค่าแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้น โดยไอออนโลหะที่ใช้ทดลอง ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} และ Ni^{2+} นอกจากนี้ ยังทำการทดสอบการเพิ่มความเข้มข้นไอออนโลหะในน้ำจากแหล่งธรรมชาติด้วย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. Flame atomic absorption spectrometer รุ่น AAnalyst 100 (Perkin-Elmer)
สำหรับตรวจวัดโลหะหนักชนิดต่าง ๆ โดยใช้ภาวะ/พารามิเตอร์ตามที่คู่มือกำหนดดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 พารามิเตอร์สำหรับการตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค FAAS

Operating condition	Cu	Pb	Cd	Co	Ni
Wavelength (nm)	324.8	283.3	228.8	240.7	232.0
Slit width (nm)	0.7	0.7	0.7	0.2	0.2
Lamp type	HCL	HCL	HCL	HCL	HCL
Lamp current (mA)	15	10	4	30	25
C ₂ H ₂ flow rate (mL min ⁻¹)	3	3	3	3	3
Air flow rate (mL min ⁻¹)	10	10	10	10	10

Hollow cathode lamp

2. Nuclear magnetic resonance spectrometer 400 MHz (Bruker) สำหรับตรวจสอบลักษณะของ ลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้

3. Nuclear magnetic resonance spectrometer (DPX-300 Bruker Biospin): ¹³C-NMR solid state สำหรับตรวจสอบลักษณะซิลิกาเจลที่ผ่านการเชื่อมต่อกับลิแกนด์แล้ว

4. CHON/S analyzer รุ่น PE 2004 series II (Perkin-Elmer)

5. UV-Vis spectrophotometer (Varian Cary 50)

6. pH meter รุ่น pH 211 (Hanna instruments)

7. Peristaltic pump (ISMATEC) ใช้ร่วมกับ Tygon tubing R 3607 i.d. 2.79 mm wall 0.86 mm

8. Mini-column ใช้ stomach tubing เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2.8 mm สำหรับบรรจุเฟสของแข็งเพื่อศึกษาการสกัดในระบบคอลัมน์และการเพิ่มความเข้มข้นของโลหะ

2.2 สารเคมี

สารเคมีทุกชนิดเป็น AR grade ใช้ในการทดลองโดยไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์อีก สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็น commercial grade เช่น dichloromethane, hexane, methanol และ ethyl acetate จะทำการกลั่นก่อนใช้ รายการสารเคมีบางชนิด แสดงดังตารางที่ 2.2

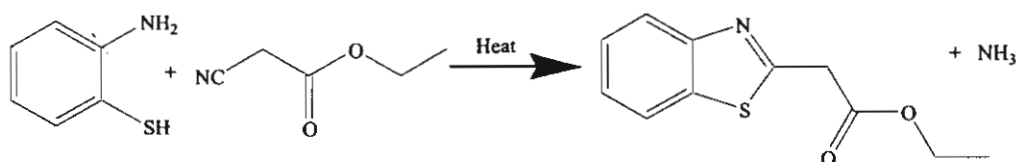
ตารางที่ 2.2 รายการสารเคมีบางชนิดในงานวิจัย

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
3-Aminopropyltriethoxysilane	Acros Organic
2-Aminothiophenol	Merck
Ethyl cyano acetate	Fluka
Single standard solution Cu, Pb, Cd, Co และ Ni 1000 ppm	Fisher Scientific
Calcium nitrate	Merck
Magnesium nitrate	Merck
Nitric acid	Merck
Potassium hydroxide	Merck
Potassium nitrate	BDH
Silica gel 60	Fisher Scientific
Sodium chloride	Carlo Erba
Sodium nitrate	Carlo Erba
Sodium sulfate anhydrous	Carlo Erba

2.3 การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย benzothiazolyl

การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อด้วย benzothiazolyl ทำได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 การสังเคราะห์ 2-benzothiazole ethyl acetate [29]



คนของผสม ethyl cyanoacetate (6.0 g, 53 mmol) และ 2-aminothiophenol (6.6 g, 53 mmol) ที่ 120 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อของผสมเย็นลงถึงอุณหภูมิห้องแล้วละลายด้วย dichloromethane จากนั้นทำให้บริสุทธิ์ด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้ซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ และใช้ dichloromethane เป็นตัวชะ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันสีเหลือง (11.1 g, 50.0 mmol, 94%)

ข้อมูล $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 400 MHz.): δ (ppm)

8.03 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH)

7.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH)

7.48 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, ArH)

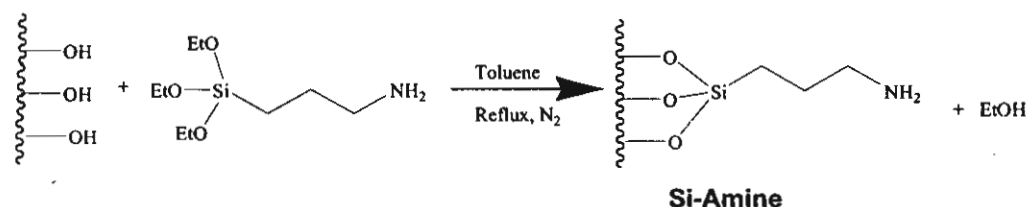
7.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, ArH)

4.26 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

4.16 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

1.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

ขั้นที่ 2 การเตรียม 3-aminopropyl silica gel (Si-Amine)



ผสมซิลิกาเจล 25.0 g ใน dried toluene 150 mL แล้วเติม 3-aminopropyltriethoxysilane 10 mL คนและทำการรีฟลักซ์ของผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อของผสมเย็นลงถึงอุณหภูมิห้องแล้ว กรองของแข็งด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างด้วย dichloromethane (2×200 mL) เรียกซิลิกาเจลที่ได้นี้ว่า Si-Amine เก็บในเคชิตเตอร์เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

ข้อมูล $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (solid state NMR): δ (ppm)

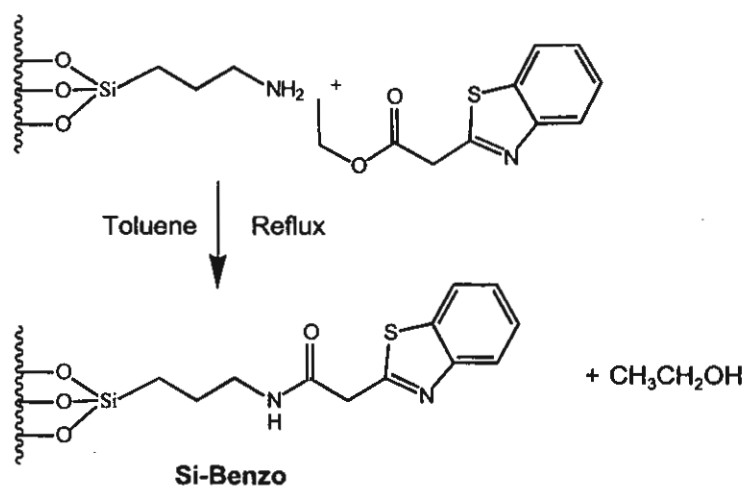
43.38 ($-\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

26.17 ($-\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

10.09 ($-\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

ข้อมูล Elemental Analysis: C 5.890, H 0.978, N 2.352

ขั้นที่ 3 การเตรียม benzothiazolyl silica gel (Si-Benzo)



ผสม Si-Amine 25.0 g ใน dried toluene 150 mL และ benzothiazole ethyl acetate 1.0 g คน และให้ความร้อนที่ 100 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อของผสมเย็นลงถึง อุณหภูมิห้องแล้วกรองของแข็งด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างด้วย dichloromethane (2×200 mL) และ methanol (2×200 mL) จะได้ของแข็งสีเหลืองเป็นผลิตภัณฑ์ เรียกซิลิกาเจลที่ได้นี้ว่า Si-Benzo เก็บในเดซิเคเตอร์เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป

ข้อมูล ¹³C-NMR spectrum (solid state NMR): δ (ppm)

188.48 (-NHCOCH₂-)

168.46 (-CH₂CNS)

153.05 – 122.97 (ArC)

42.94 (-Si-CH₂CH₂CH₂NH₂)

22.76 (-Si-CH₂CH₂CH₂NH₂)

10.33 (-Si-CH₂CH₂CH₂NH₂)

ข้อมูล Elemental Analysis: C 8.929, H 1.613, N 2.430

2.4 การสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบแบบบัพ

ชั่ง Si-Benzo ให้มีน้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 20.0 mg ใส่หลอดทดลองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 mm เติมสารละลาย Cu²⁺ เข้มข้น 5.0 mg/L ปริมาตร 5.00 mL ที่ pH ตามต้องการ (ปรับ pH ของสารละลายด้วย 1% KOH และ 5% HNO₃) คนสารละลายด้วยเครื่องคนแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ด้วยเวลาที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิห้อง แยกชั้นสารละลายกับของแข็งด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ 3500 rpm เป็นเวลา

5 นาที เก็บชิ้นสารละลายเพื่อนำไปตรวจวัดปริมาณโลหะหลังการสกัดด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐาน (standard calibration curve) และทำการทดลองซ้ำ 3 ซ้ำสำหรับโลหะแต่ละชนิด

ไอออนโลหะชนิดอื่นๆ ทำการทดลองในทำนองเดียวกัน โดยความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะเริ่มต้นที่ใช้เป็นดังนี้

สารละลาย Pb^{2+} เข้มข้น 10.0 mg/L

สารละลาย Cd^{2+} เข้มข้น 2.0 mg/L

สารละลาย Ni^{2+} เข้มข้น 5.0 mg/L

สารละลาย Co^{2+} เข้มข้น 5.0 mg/L

ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดโลหะหนักในระบบแบบทังนี่

1. ค่า pH ที่เหมาะสมที่ทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพมากที่สุด

ทำการทดลองดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นโดยใช้สารละลายโลหะที่ pH 1-6

2. เวลาที่ใช้ในการสกัดที่ทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพมากที่สุด

ทำการทดลองดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยใช้สารละลายโลหะที่ pH ที่เหมาะสม และใช้เวลาในการสกัดในช่วง 5-60 นาที

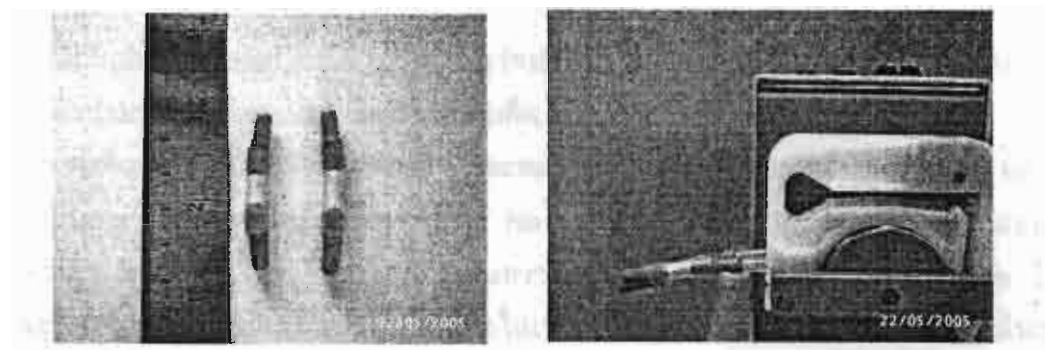
3. ไอโซเทิร์มของการดูดซับ เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับระหว่าง Si-Benzo กับไอออนโลหะ และเพื่อหาค่าความจุการดูดซับสูงสุด (maximum sorption capacity) ของเฟสที่มีต่อไอออนโลหะแต่ละชนิด ทำการทดลองดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยใช้สารละลายไอออนโลหะที่ pH และเวลาในการสกัดที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิ 298 ± 1 K ทั้งนี้ ความเข้มข้นของสารละลายโลหะที่ใช้ทดลองอยู่ในช่วง 5.0-300.0 mg/L

ค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะที่ตรวจวัดได้ นำมาคำนวณเป็นปริมาณโลหะที่ถูกดูดซับต่อน้ำหนักของ Si-Benzo

2.5 การสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบคอลัมน์

นำคอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2.8 mm ที่บรรจุด้วยเฟส Si-Benzo น้ำหนักแน่นอนใกล้เคียง 20.0 mg (หรือน้ำหนักอื่นตามความเหมาะสม) มาผ่านสารละลาย Cu^{2+} เข้มข้น 5.0 mg/L (หรือสารละลาย Pb^{2+} เข้มข้น 10.0 mg/L) ที่ pH 4.5 ปริมาตร 5.00 mL โดยมีอัตราการไหล (flow rate) ของสารละลายผ่านคอลัมน์ตามต้องการซึ่งควบคุมโดย peristaltic pump (แสดงดังรูปที่ 2.1) ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำการชะไอออนโลหะที่ถูกดูดซับในคอลัมน์โดยผ่านสารละลายตัวชะที่เหมาะสมปริมาตร 5.00 mL โดยมีอัตราการไหลที่เหมาะสมเช่นเดียวกัน

นำสารละลายไอออนโลหะที่ผ่านจากคอลัมน์และสารละลายที่ชะได้ ไปตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐานเช่นเดียวกับการสกัดในระบบแบบทังนี่



รูปที่ 2.1 คอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟส Si-Benzo และการควบคุมอัตราการไหลด้วย peristaltic pump

ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสกัดโลหะในระบบคอลัมน์ดังนี้

1. อัตราการไหลผ่านคอลัมน์ของสารละลายไอออนโลหะที่ทำให้การสกัดมีประสิทธิภาพมากที่สุด
ทำการทดลองดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยปรับให้ให้อัตราการไหลผ่านคอลัมน์ของสารละลายไอออนโลหะอยู่ในช่วง 0.5-6.0 mL/min

2. ความเข้มข้นของตัวชะที่เหมาะสมที่ทำให้โลหะถูกชะออกจากคอลัมน์มากที่สุด
ทำการทดลองดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยนำเฟส Si-Benzo หลังจากการผ่านสารละลายไอออนทองแดงและตะกั่วที่อัตราการไหล 2.0 mL/min มาทำการชะด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1-7% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min

3. การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไอออนทองแดงและตะกั่ว

ปรับปริมาตรของสารละลายโลหะอยู่ในช่วง 25-100 mL จากสารละลาย Cu^{2+} เข้มข้น 5.0 mg/L (หรือสารละลาย Pb^{2+} เข้มข้น 10.0 mg/L) ปริมาตร 5.00 mL ปรับ pH ของสารละลายเป็น 4.5 ปรับปริมาตรของสารละลายโลหะโดยใช้น้ำปราศจากไอออน นำสารละลายโลหะทองแดงและตะกั่วแต่ละปริมาตร ไปผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเฟส Si-Benzo ที่อัตราการไหล 2.0 mL/min แล้วชะคอลัมน์ด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min นำสารละลายโลหะที่ผ่านจากคอลัมน์และสารละลายที่ชะได้ ไปตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐาน แล้วนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน (%recovery)

สำหรับแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นคำนวณจากอัตราส่วนของปริมาตรสารละลายไอออนโลหะต่อปริมาตรตัวชะ

4. ทดสอบความเข้มข้นของไอออนทองแดงและตะกั่วต่ำที่สุดที่สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้
มีวิธีทดลองดังนี้

ปิเปตสารละลายไอออนโลหะ 0-5.00 mL จากสารละลายเข้มข้น 2.0 และ 5.0 mg/L สำหรับทองแดงและตะกั่วตามลำดับ ปรับ pH ของสารละลายเป็น 4.5 ปรับปริมาตรของสารละลายไอออนโลหะโดยใช้น้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตรเป็น 100 mL นำสารละลายนี้ไปผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเฟส Si-Benzo

(20.0 mg สำหรับทองแดง และ 70.0 mg สำหรับตะกั่ว) ที่อัตราการไหล 2.0 mL/min แล้วชะคอลัมน์ด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min นำสารละลายโลหะที่ผ่านจากคอลัมน์และสารละลายที่ชะได้ ไปตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐาน แล้วนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน

5. การเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วเมื่อมีไอออนแทรกสอด (interfering ions)

ไอออนชนิดอื่นๆ ที่สนใจศึกษา ได้แก่ Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ซึ่งเป็นไอออนที่พบได้ในน้ำจากธรรมชาติ โดยเติมไอออนเหล่านี้ที่ระดับความเข้มข้น 10, 100 และ 1000 ppm ในรูปเกลือโซเดียมเมื่อพิจารณาผลของแอนไอออน หรือเกลือไนเตรดเมื่อพิจารณาผลของแคตไอออน ลงในสารละลายไอออนของโลหะ โดยมีวิธีทดลองดังนี้

ปีเปตสารละลายไอออนโลหะ 2.50 mL จากสารละลายเข้มข้น 2.0 และ 5.0 mg/L สำหรับทองแดงและตะกั่วตามลำดับ ปรับ pH ของสารละลายเป็น 4.5 เติมเกลือที่ต้องการศึกษา ปรับปริมาตรของสารละลายไอออนโลหะโดยใช้น้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตรเป็น 100 mL นำสารละลายนี้ไปผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเฟส Si-Benzo (20.0 mg สำหรับทองแดง และ 50.0 mg สำหรับตะกั่ว) ที่อัตราการไหล 2.0 mL/min แล้วชะคอลัมน์ด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min นำสารละลายโลหะที่ผ่านจากคอลัมน์และสารละลายที่ชะได้ ไปตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐาน แล้วนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน เปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนเมื่อไม่มีไอออนชนิดอื่นปนอยู่

2.6 การเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วด้วย Si-Benzo ในน้ำธรรมชาติ

เก็บน้ำตัวอย่าง 3 ชนิด ได้แก่ น้ำจากสระจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย น้ำประปา และน้ำดื่มจากเครื่องกรองน้ำ ใส่ขวด polyethylene ขนาด 5 L กรองน้ำตัวอย่างผ่าน glass fiber และ nylon membrane ขนาด 0.45 μm ก่อนนำไปใช้

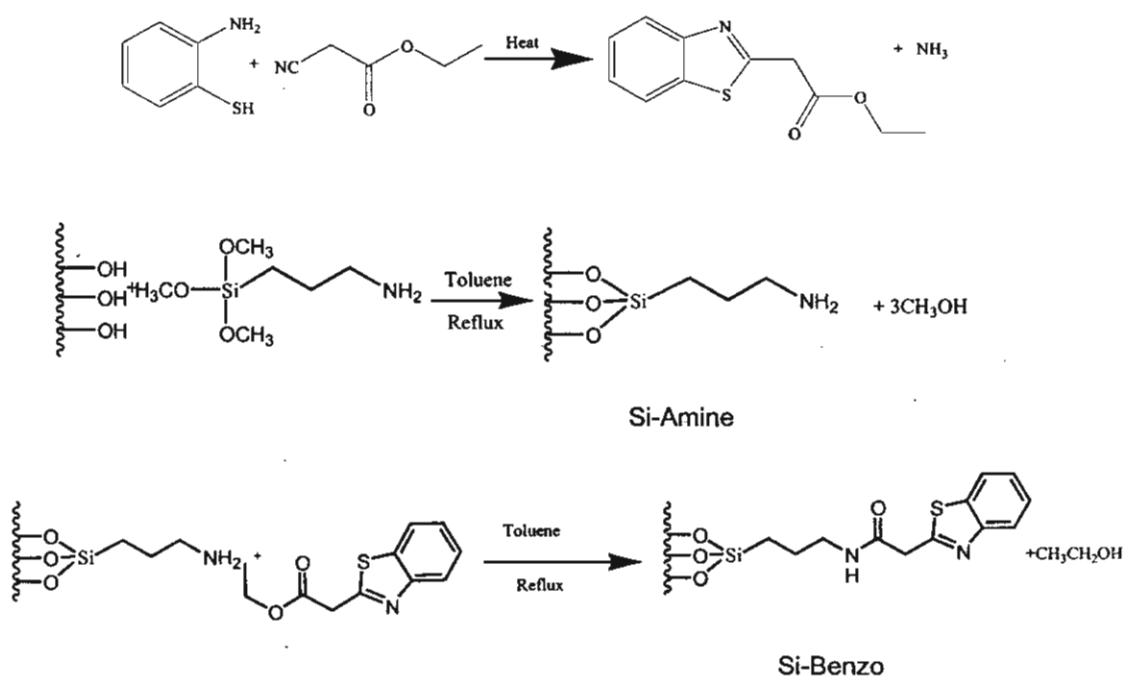
เติม Cu^{2+} 5 μg หรือ Pb^{2+} 50 μg ในน้ำตัวอย่างปริมาตร 100 mL ผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเฟส Si-Benzo (20.0 mg สำหรับทองแดง และ 70.0 mg สำหรับตะกั่ว) ที่อัตราการไหล 2.0 mL/min แล้วชะคอลัมน์ด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min นำสารละลายโลหะที่ผ่านจากคอลัมน์และสารละลายที่ชะได้ ไปตรวจวัดปริมาณโลหะด้วยเทคนิค FAAS โดยสร้างกราฟมาตรฐาน แล้วนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกลับคืน เปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนเมื่อไม่มีการเติมไอออนโลหะลงไป

บทที่ 3

ผลการทดลอง วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

3.1 การเตรียมซิลิกาเจลที่เชื่อมต่อกับ benzothiazolyl (Si-Benzo)

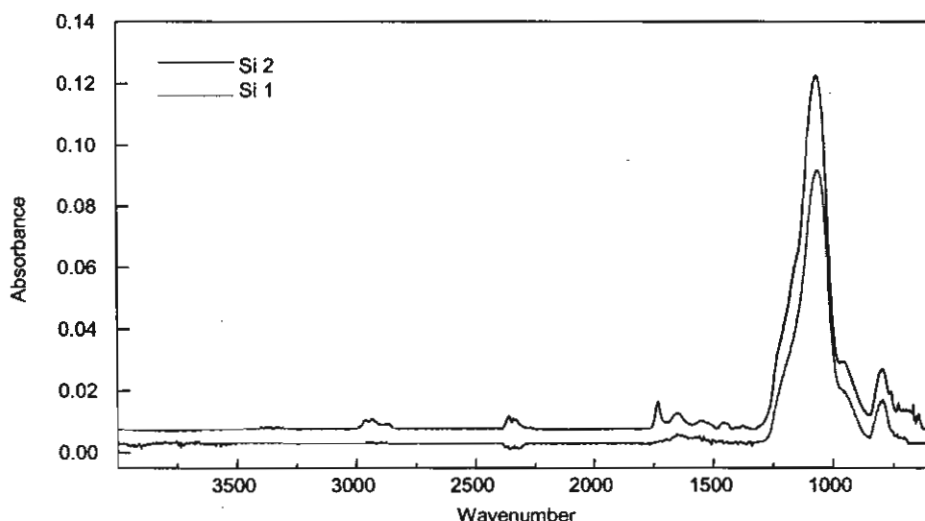
Si-Benzo สามารถเตรียมได้โดยผ่าน 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการเตรียม 2-benzothiazole ethyl acetate เพื่อเป็นลิแกนด์ที่ใช้ต่อกับซิลิกาเจล ขั้นตอนที่สองเป็นปฏิกิริยา silation ระหว่างหมู่ซิลานอลของซิลิกาเจลกับ 3-aminopropyltriethoxysilane โดยการรีฟลักซ์ในโทลูอีนเกิดพันธะ $-Si-O-Si-$ ขึ้น ได้เป็น 3-aminopropyl silica gel หรือ **Si-Amine** เป็นผลิตภัณฑ์ และในขั้นสุดท้ายเป็นปฏิกิริยาระหว่าง Si-Amine กับ 2-benzothiazole ethyl acetate โดยหมู่เอมีนบนซิลิกาเจล ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของ 2-benzothiazole ethyl acetate เกิดพันธะเอไมด์ได้ ซิลิกาเจลที่มีหมู่ benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบ เรียกว่า **Si-Benzo** ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ Si-Benzo

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเฟสของแข็งที่สังเคราะห์ได้ ทำโดยอาศัยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ ATR, ^{13}C -NMR และ CHNS/O Analyzer

ATR สเปกตรัมของ SiO_2 และ Si-Benzo แสดงดังรูปที่ 3.2 ซึ่งแสดงแถบการดูดกลืนที่ใกล้เคียงกัน ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ P.S. Roldan และคณะ [30] ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ซิลานอล กับ 3-aminopropyltriethoxysilane เกิดน้อยเมื่อเทียบกับหมู่ซิลานอลที่ไม่เกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 ATR spectra ของ SiO_2 (Si 1) เปรียบเทียบกับ Si-Benzo (Si 2)

แต่อย่างไรก็ตาม ATR สเปกตรัมสามารถยืนยันได้ว่ามีอนุพันธ์ benzothiazolyl บนพื้นผิวซิลิกาเจล ได้แก่ แถบการดูดกลืนที่ประมาณ $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ที่เกิดจาก C-H stretching ของวงอะโรมาติก แถบการดูดกลืนที่ 1750 cm^{-1} ของ C=O ของเอไมด์ และแถบการดูดกลืนที่ประมาณ 900 cm^{-1} ที่เกิดจาก -Si-O-Si- symmetry stretching แถบการดูดกลืนที่สำคัญและมีความเข้มสูงมากแถบหนึ่งคือที่ 1096 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ -Si-O-Si- anti-symmetric stretching แถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งนี้มีลักษณะพิเศษคือ ถ้าเป็นซิลิกาเจลที่ไม่ได้มีการดัดแปรจะมีลักษณะ broad กว่าซิลิกาเจลที่มีการเติมลิแกนด์ต่างๆ เล็กน้อย [30]

สัญญาณ $^{13}\text{C-NMR}$ ของ Si-Amine และ Si-Benzo แสดงดังตารางที่ 3.1 พบสัญญาณที่สำคัญ ได้แก่ สัญญาณในช่วง $10\text{--}44\text{ ppm}$ ซึ่งเป็นสัญญาณคาร์บอนของหมู่ไพโรฟิล ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ซึ่งบ่งบอกว่าเกิดพันธะ $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ที่ผิวของซิลิกาเจล ส่วน Si-Benzo ยังพบสัญญาณของคาร์บอนที่ตำแหน่ง $122.97\text{--}168.46\text{ ppm}$ และ 188.48 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณคาร์บอนในวงอะโรมาติกและคาร์บอนิล ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 สัญญาณ ^{13}C -NMR ของ Si-Amine และ Si-Benzo

เฟสของแข็ง	chemical shift (ppm)
Si-Amine	10.09
	26.17
	43.38
Si-Benzo	10.33
	22.76
	42.94
	122.97-168.46
	188.48

สำหรับ %C, %H, %N บ่งชี้ว่าเฟสของแข็งที่ผ่านการดัดแปรทางเคมี มีปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของลิแกนด์เพิ่มขึ้น สังเกตได้จาก %C, %H, %N ที่เพิ่มขึ้นในกรณี Si-Amine และ Si-Benzo เมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาเจลที่ไม่มีการดัดแปรทางเคมี (SiO_2) แสดงดังตารางที่ 3.2 อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถใช้อัตราส่วน %C, %H, %N เพื่อหาความสัมพันธ์ % loading ของ benzothiazolyl บนซิลิกาเจลได้

ตารางที่ 3.2 %C, %H, %N ของ SiO_2 , Si-Amine และ Si-Benzo

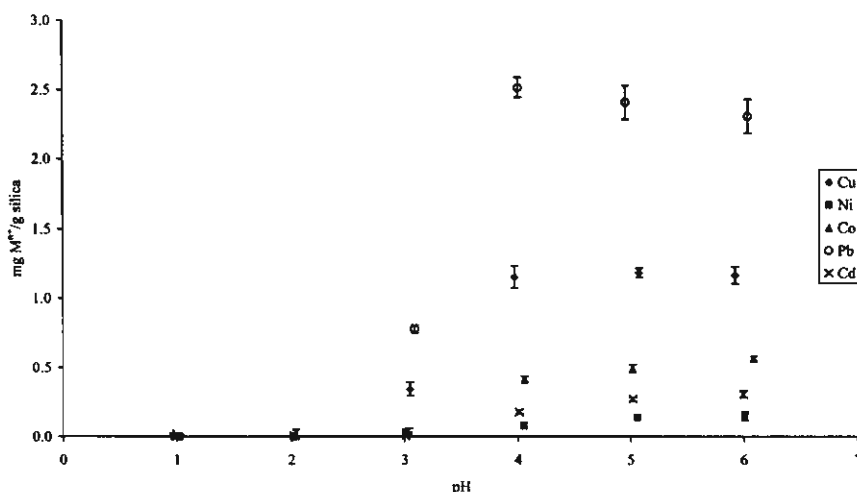
เฟสของแข็ง	%C	%H	%N
SiO_2	0.053	0.011	0.057
Si-Amine	5.890	0.978	2.352
Si-Benzo	8.929	1.613	2.430

ในการศึกษาการสกัดไอออนโลหะด้วยเฟสของแข็ง จะศึกษาเฉพาะ Si-Benzo เท่านั้น เนื่องจาก Si-Amine มีหมู่ฟังก์ชันเอมีนซึ่งมีสมบัติเป็นเบสแก่เมื่อเทียบกับหมู่ benzothiazolyl ในขณะที่ไอออนโลหะที่ต้องการสกัดจะอยู่ในรูป free ion เมื่อสารละลายอยู่ในสภาวะกรด ที่สภาวะนี้จะทำให้โปรโตเนต (protonate) ได้ที่หมู่เอมีน เกิดประจุบวกขึ้นเป็น $-\text{NH}_3^+$ ส่งผลให้ Si-Amine ไม่เหมาะสมต่อการดูดซับไอออนที่มีประจุบวก

3.2 ผลการสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบแบทช์

3.2.1 ผลของ pH ของสารละลายไอออนโลหะต่อการสกัด

ผลของ pH ของสารละลายไอออนโลหะที่มีต่อประสิทธิภาพการสกัด Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} และ Cd^{2+} ซึ่งรายงานในรูปของความจุการดูดซับของโลหะต่อน้ำหนักเฟสของแข็ง (mg โลหะ/g Si-Benzo) แสดงดังรูปที่ 3.3



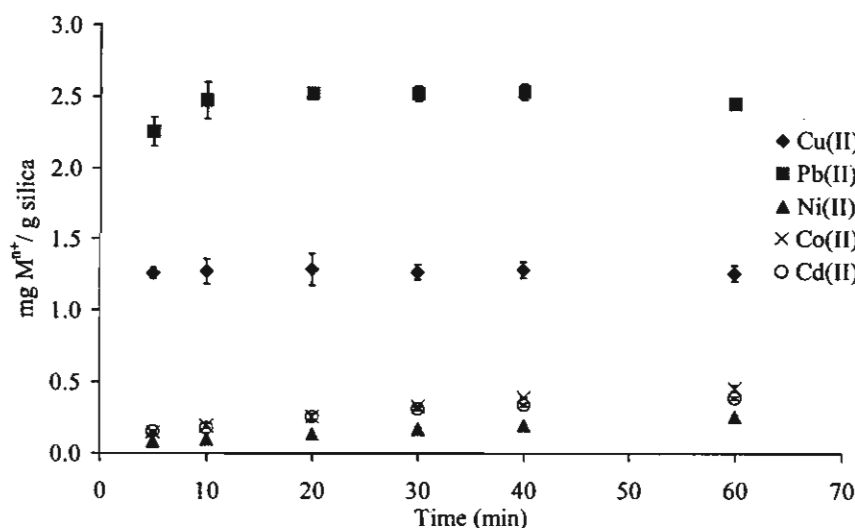
รูปที่ 3.3 ผลของ pH ของสารละลายต่อการสกัดไอออนโลหะ

$[Cu^{2+}]_0 = [Ni^{2+}]_0 = [Co^{2+}]_0 = 5.0$ mg/L, $[Cd^{2+}]_0 = 2.0$ mg/L, $[Pb^{2+}]_0 = 10.0$ mg/L, เวลาที่ใช้สกัด = 30 นาที
น้ำหนัก Si-Benzo = 20 mg (n=3)

ที่ $pH < 3$ พบว่า Si-Benzo ไม่สามารถสกัดโลหะทั้ง 5 ชนิด แต่เมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ความจุการดูดซับของโลหะก็เพิ่มขึ้นด้วย การที่ pH มีผลต่อการดูดซับโลหะเนื่องจากในสภาวะที่เป็นกรดมากๆ อาจเกิดโปรโตเนตที่ donor atom ของหมู่ benzothiazolyl ซึ่งได้แก่ หมู่ $-N=C-S-$ เกิดเป็น $-N^+H=C-S-$ ทำให้ไม่สามารถเกิดคีเลตกับไอออนโลหะได้ และที่ pH ของสารละลายเท่ากับ 3 จะเห็นว่า Si-Benzo สามารถดูดซับไอออนทองแดงและตะกั่วได้บ้างแสดงว่า donor atom บางส่วนเกิด deprotonate ทำให้เกิดคีเลตกับไอออนโลหะได้ โดยที่ pH ช่วง 4-6 ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนโลหะทุกชนิดไม่ขึ้นกับ pH ของสารละลาย และ pH ของสารละลายที่เหมาะสมต่อการดูดซับไอออนโลหะทุกชนิดคือ $pH > 4$ และเลือก $pH = 4.5$ สำหรับการทดลองต่อไป นอกจากนี้ยังพบว่า Si-Benzo สามารถดูดซับตะกั่วดีที่สุดเมื่อเทียบกับไอออนโลหะชนิดอื่นๆ ตั้งแต่ pH เท่ากับ 3 เป็นต้นไป แม้ว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนตะกั่วจะมากกว่าไอออนโลหะชนิดอื่นก็ตาม อาจกล่าวได้ว่า ความจำเพาะ (selectivity) ของเฟส Si-Benzo ต่อการดูดซับไอออนโลหะที่ pH ตั้งแต่ 4 – 6 เรียงลำดับได้ดังนี้ $Pb > Cu > Co > Cd > Ni$

3.2.2 เวลาที่ใช้สกัด (contact time)

ผลของเวลาที่มีต่อประสิทธิภาพในการสกัด Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} และ Cd^{2+} ซึ่งรายงานในรูปของความจุการดูดซับของโลหะต่อน้ำหนักเฟสของแข็ง (mg โลหะ/g Si-Benzo) แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการสกัดไอออนโลหะ

$[Cu^{2+}]_0 = [Ni^{2+}]_0 = [Co^{2+}]_0 = 5.0$ mg/L, $[Cd^{2+}]_0 = 2.0$ mg/L, $[Pb^{2+}]_0 = 10.0$ mg/L ที่ pH = 4.5
น้ำหนัก Si-Benzo = 20 mg (n=3)

ที่เวลาตั้งแต่ 5 นาทีขึ้นไป Si-Benzo สามารถดูดซับไอออนทองแดงได้คงที่ ในขณะที่ไอออนตะกั่วใช้เวลาในการสกัด 10 นาที ขึ้นไปจึงจะได้ค่าความจุการดูดซับคงที่ แสดงให้เห็นว่าการดูดซับเกิดได้อย่างรวดเร็ว (fast kinetics) ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญสำหรับการศึกษาในระบบคอลัมน์ ส่วนค่าความจุการดูดซับของไอออนโลหะอีกสามชนิดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสกัด

3.2.3 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ

ทำการศึกษาไอโซเทิร์มของการดูดซับ เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับระหว่าง Si-Benzo กับไอออนโลหะ และเพื่อหาค่าความจุการดูดซับสูงสุดของเฟสที่มีต่อไอออนโลหะ ที่อุณหภูมิคงที่ 298 ± 1 K โดยทำการสกัดไอออนโลหะที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ pH = 4.5 และ pH = 3.5 สำหรับแคดเมียม โดยให้ปริมาณเฟส Si-Benzo คงที่ 20.0 mg ความสามารถของเฟสของแข็งในการดูดซับไอออนโลหะ แสดงโดยค่าความจุการดูดซับ (sorption capacity) ซึ่งหาได้จากสมการ

$$\text{sorption capacity (mol/g)} = \frac{\text{ปริมาณไอออนโลหะที่ถูกดูดซับด้วยเฟสของแข็ง (mol)}}{\text{น้ำหนักเฟสของแข็ง (g)}} \quad (3.1)$$

และใช้การดูดซับแบบแลงเมียร์ที่อุณหภูมิคงที่ (Langmuir Adsorption Isotherm) [31] สำหรับศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับระหว่างเฟสของแข็งและไอออนโลหะ ซึ่งมีสมการเป็น

$$\frac{C}{N_f} = \frac{1}{bN_f^s} + \frac{C}{N_f^s} \quad (3.2)$$

โดย C คือ ความเข้มข้นไอออนโลหะในสารละลาย (mol/L)

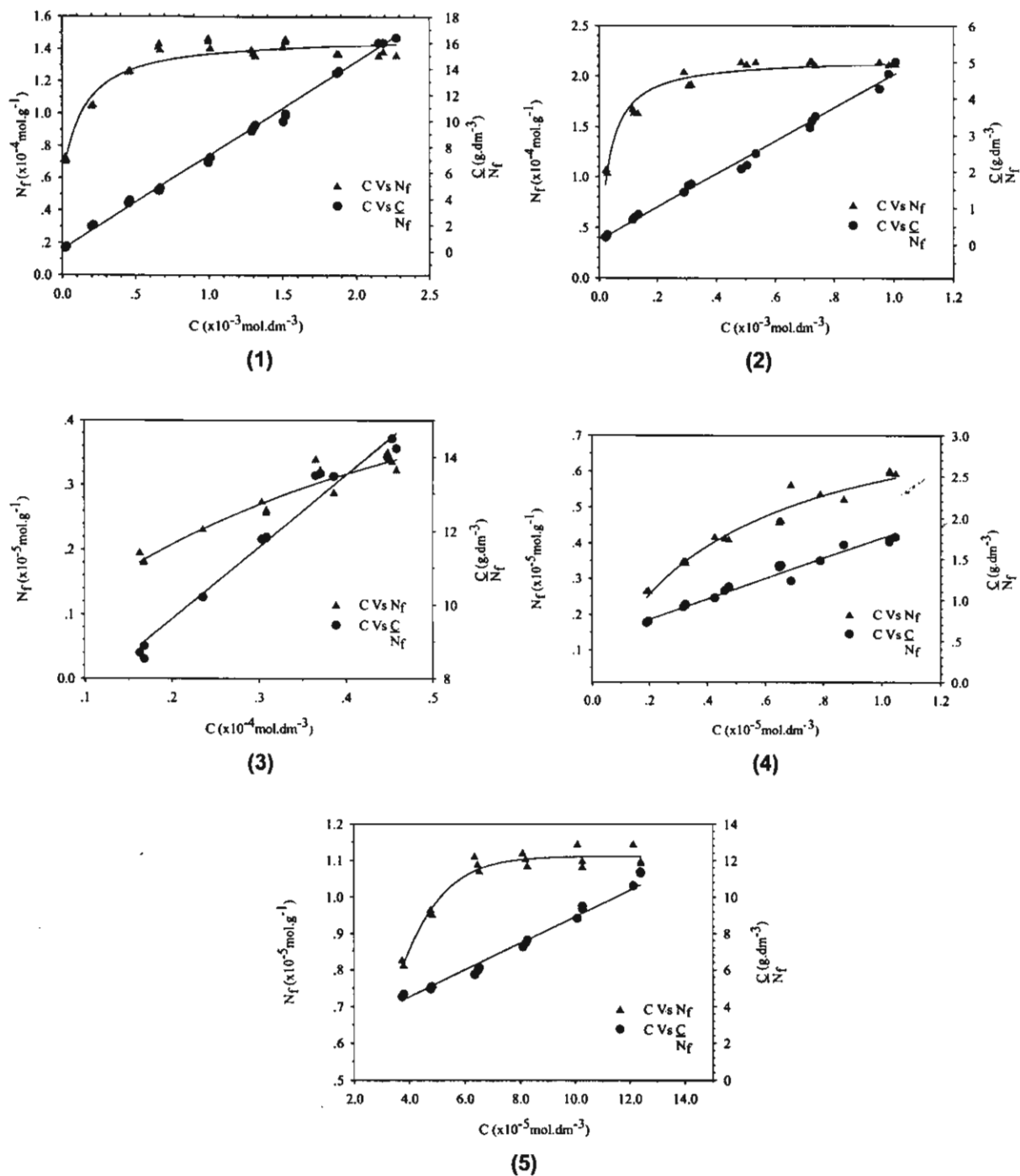
N_f คือ จำนวนโมลของโลหะที่ถูกดูดซับบนเฟสของแข็ง 1 กรัม (sorption capacity, mol/g)

N_f^s คือ ค่าความจุการดูดซับสูงสุด (maximum sorption capacity, mol/g)

b คือ ค่าคงที่

ถ้าพฤติกรรมการดูดซับระหว่างเฟสของแข็งและไอออนโลหะเป็นไปตามสมการแลงเมียร์ เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C/N_f กับ C จะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็น $1/N_f^s$ และมีจุดตัดแกน Y เป็น $1/bN_f^s$ ทำให้สามารถคำนวณค่าความสามารถในการดูดซับมากสูงสุดและค่าคงที่ b ได้

เมื่อนำข้อมูลจากผลการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C/N_f กับ C ให้สมการที่มีค่า r เข้าใกล้ 1 (แสดงดังรูปที่ 3.5) แสดงว่าเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น (linearity) นั่นคือพฤติกรรมการดูดซับของ Si-Benzo กับไอออนโลหะทั้ง 5 ชนิด เป็นไปตามการดูดซับแบบแลงเมียร์ โดยค่าพารามิเตอร์ต่างๆ สรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 3.3 และค่าความจุการดูดซับสูงสุด เรียงลำดับได้ดังนี้ $Pb > Cu > Co > Cd > Ni$

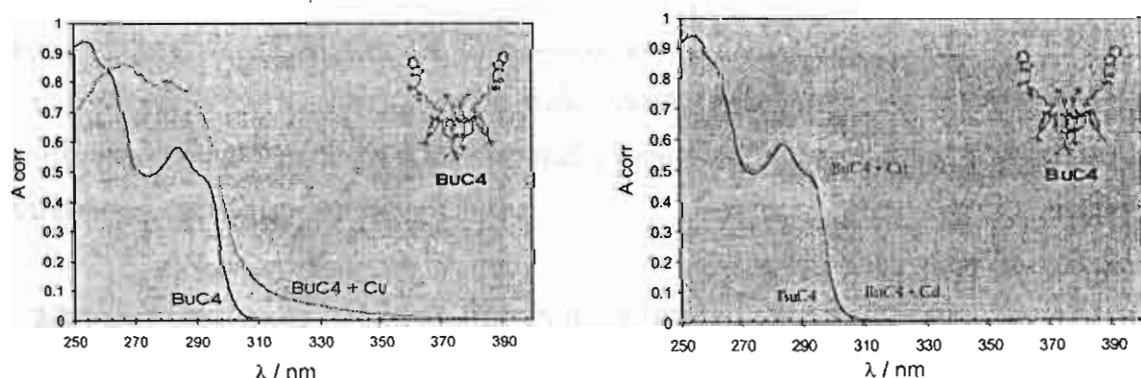


รูปที่ 3.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับของ (1) Cu^{2+} , (2) Pb^{2+} , (3) Ni^{2+} , (4) Cd^{2+} และ (5) Co^{2+} ที่ 298 ± 1 K

ตารางที่ 3.3 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ จากสมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ที่อุณหภูมิ 298 ± 1 K

ไอออนโลหะ	สมการเส้นตรง	r	N_s^f ($\times 10^{-4}$ mol/g silica)	b ($\times 10^4$ L/mol)
Pb^{2+}	$y = 4518x + 0.1278$	0.9921	2.21	3.5
Cu^{2+}	$y = 6795x + 0.3006$	0.9943	1.41	4.2
Co^{2+}	$y = 77933x + 1.331$	0.9927	0.13	5.8
Cd^{2+}	$y = 143765x + 0.4724$	0.9971	0.07	30.4
Ni^{2+}	$y = 192178x + 5.8282$	0.9813	0.05	3.3

สำหรับอันตรกิริยาระหว่างเฟส Si-Benzo กับไอออนโลหะเป็นแบบ chemisorption หรือเกิดคีเลชันระหว่างลิแกนด์กับไอออนโลหะนั่นเอง ซึ่งน่าจะเกิดคีเลตที่ตำแหน่ง NS ของ benzothiazolyl เป็นหลัก โดยมีข้อมูลสนับสนุนคือ การศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนของอนุพันธ์คาลิก[4]เอรีน ที่มี benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบ โดยวิธี UV-Vis spectrophotometry จากงานวิจัยของเนรมิตร มรกต [32] พบการเปลี่ยนแปลงของแถบการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่น 250-270 nm ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนของหมู่ benzothiazolyl เมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 การเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของอนุพันธ์คาลิก[4]เอรีนที่มี benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบเมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะชนิดต่างๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความจุการดูดซับของเฟส Si-Benzo ในงานวิจัยนี้กับค่าความจุการดูดซับของซิลิกาเจลดัดแปรทางเคมีชนิดอื่นๆ บางชนิดที่ใช้สกัดโลหะชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 การเปรียบเทียบค่าความจุการดูดซับและน้ำหนักของเฟสของแข็งกับซิลิกาเจลดัดแปรทางเคมีเฟสอื่นๆ สำหรับไอออนโลหะต่างๆ

ลิแกนด์	น้ำหนักเฟส (mg)	ความจุการดูดซับไอออนโลหะ ($\mu\text{mol/g}$) [*]				
		Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺
Benzothiazolyl (Si-Benzo)	20	221	141	5	13	7
1,8-Dihydroxyanthraquinone [33]	1000	76.4	-	-	-	70.2
2,4-Dichlorophenoxy acetic acid [18]	-	200	440	320	-	140
N-[3-(trimethoxysilyl) propyl]-ethylenediamine [34]	-	-	184	261	-	-
5-formyl-8-hydroxy quinoline [35]	1000	158	448	255	205	92
o-dihydroxybenzene [36]	1000	82	348	178	175	32

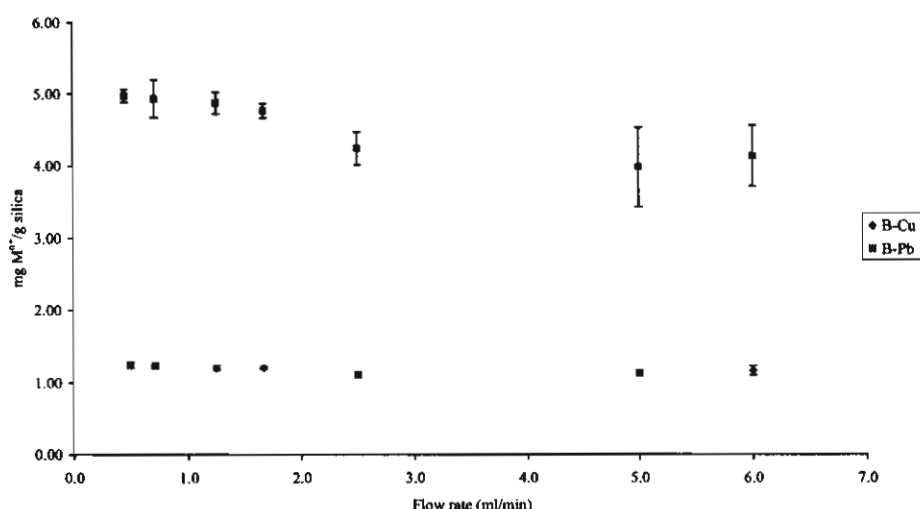
จะเห็นว่า Si-Benzo ดูดซับไอออนตะกั่วได้ดีมากเมื่อเทียบกับเฟสอื่นๆ ในขณะที่ใช้เฟสของแข็งในการสกัดเพียง 20 mg เท่านั้น และเนื่องจากความจุการดูดซับของ Si-Benzo ต่อตะกั่วและทองแดงสูงกว่าไอออนโลหะอื่น ดังนั้นการศึกษากการสกัดในระบบคอลัมน์จึงเน้นการศึกษาปัจจัยต่างๆ สำหรับตะกั่วและทองแดงเท่านั้น

3.3 ผลการสกัดโลหะหนักด้วย Si-Benzo ในระบบคอลัมน์

ทำการศึกษปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสกัดไอออนทองแดงและตะกั่ว ได้แก่ อัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะและตัวชะผ่านคอลัมน์ ความเข้มข้นของตัวชะในการชะโลหะจากเฟส และการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะ

3.3.1 อัตราการไหลของสารละลายโลหะผ่านคอลัมน์

ทำการศึกษาโดยใช้สารละลาย Cu²⁺ เข้มข้น 5.0 mg/L (หรือสารละลาย Pb²⁺ เข้มข้น 10.0 mg/L) ที่ pH 4.5 ปริมาตร 5.00 mL ผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเฟส Si-Benzo 20.0 mg ที่อัตราการไหลต่างกันในช่วง 0.5-6.0 mL/min ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ผลของอัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะผ่านคอลัมน์ต่อประสิทธิภาพการสกัดไอออนทองแดงและไอออนตะกั่ว ($n = 3$)

ในการนี้ของไอออนทองแดง พบว่าอัตราการไหลผ่านคอลัมน์ของสารละลายในช่วง 0.5-6.0 mL/min ไม่มีผลต่อการสกัดไอออนทองแดง ในขณะที่ประสิทธิภาพการสกัดไอออนตะกั่วจะลดลงเมื่ออัตราการไหลของสารละลายผ่านคอลัมน์มีค่าตั้งแต่ 2.5 mL/min เป็นต้นไป ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองเวลาที่ใช้ในการสกัดแบบแบทช์ที่พบว่า การสกัดไอออนตะกั่วจะใช้เวลานานกว่าการสกัดไอออนทองแดงเล็กน้อย ทำให้การสกัดแบบคอลัมน์ที่อัตราการไหลของสารละลายอย่างรวดเร็วให้ประสิทธิภาพการสกัดที่ลดลง เนื่องจากไอออนตะกั่วและ benzothiazolyl มีโอกาสสัมผัสกันน้อยลง

ในการทดลองต่อไปจะเลือกใช้อัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะผ่านคอลัมน์เป็น 2.0 mL/min สำหรับไอออนตะกั่วและทองแดง เพื่อให้ยังคงให้มีประสิทธิภาพในการสกัดสูงสุด

3.3.2 ความเข้มข้นของตัวชะ

การเลือกตัวชะ จะพิจารณาจากความเหมาะสมของตัวชะที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FAAS ซึ่งกรดไนตริกเป็นตัวชะชนิดหนึ่งที่เหมาะสม ประกอบกับผลการทดลองที่ผ่านมาพบว่า Si-Benzo ไม่สามารถสกัดไอออนโลหะได้ในสภาวะกรดดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกกรดไนตริกเป็นตัวชะ ทำการศึกษาโดยใช้สารละลาย Cu^{2+} เข้มข้น 5.0 mg/L (หรือสารละลาย Pb^{2+} เข้มข้น 10.0 mg/L) ที่ pH 4.5 ปริมาตร 5.00 mL ผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเฟส Si-Benzo 20.0 mg ที่อัตราการไหล 2.0 mL/min แล้วทำการชะด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1-7% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min (เลือกอัตราการไหลช้าที่สุดเพื่อให้เกิดการชะมากที่สุด) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.5 โดยรายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์การกลับคืน (%recovery)

ตารางที่ 3.5 ผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริกต่อการชะไอออนทองแดงและตะกั่ว

HNO ₃ (%)	%Recovery*	
	Cu	Pb
1	89±5	90±4
3	94±2	93±4
5	95±1	91±4
7	93±1	89±1

* ค่าเฉลี่ย $\pm \frac{t_{0.05S}}{\sqrt{n}}$, n = 3

จะเห็นว่าสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1-7% สามารถชะไอออนทองแดงและตะกั่วได้ดี โดยมีเปอร์เซ็นต์การกลับคืนสูงถึง 90 เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนที่ยอมรับได้มาตรฐาน (ตารางที่ 3.6) พบว่ายอมรับได้ อย่างไรก็ตาม ในการทดลองต่อไปจะเลือกสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 1% เพื่อใช้เป็นตัวชะ เพื่อให้มีไอออนต่างๆ อยู่ในสารละลายที่จะตรวจวัดปริมาณโลหะด้วย FAAS น้อยที่สุด

ตารางที่ 3.6 ค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนและ %R.S.D. ที่ยอมรับได้ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน [37]

Unit	Mean recovery, %	RSD, %
100%	98-102	1.3
10%	98-102	2.8
1%	97-103	2.7
0.1%	95-105	3.7
100 ppm	90-107	5.3
10 ppm	80-110	7.3
1 ppm	80-110	11
100 ppb	80-110	15
10 ppb	60-115	21
1 ppb	40-120	30

3.3.3 การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไอออนทองแดงและตะกั่ว

การทดลองนี้จะศึกษาความสามารถในการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนทองแดงและตะกั่วด้วยเฟส Si-Benzo โดยควบคุมปริมาณไอออนทองแดงและตะกั่วเป็น 25 และ 50 μg ตามลำดับ ในปริมาตร 25-100 mL ผ่านสารละลายไอออนโลหะไปในคอลัมน์ที่บรรจุ Si-Benzo ที่อัตราการไหล 2.0 mL/min แล้วชะคอลัมน์ด้วยสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1% ปริมาตร 5.00 mL ที่อัตราการไหล 0.5 mL/min ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.7 โดยรายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์การกลับคืน

ตารางที่ 3.7 ค่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืน*ของไอออนทองแดงและตะกั่วที่ปริมาตรไอออนโลหะต่างๆ

ไอออนโลหะ	น้ำหนัก Si-Benzo (mg)	ปริมาตรสารละลายไอออนโลหะ		
		25 mL	50 mL	100 mL
Cu^{2+}	20	92 $\pm$ 5	93 $\pm$ 1	93 $\pm$ 2
Pb^{2+}	20	76 $\pm$ 4	70 $\pm$ 4	53 $\pm$ 1
Pb^{2+}	50	80 $\pm$ 6	78 $\pm$ 4	50 $\pm$ 4
Pb^{2+}	70	97 $\pm$ 2	98 $\pm$ 4	102 $\pm$ 3

* ค่าเฉลี่ย $\pm \frac{t_{0.05S}}{\sqrt{n}}$, n = 3

สำหรับไอออนทองแดง เมื่อปริมาตรของสารละลายไอออนทองแดงเพิ่มมากขึ้น เปอร์เซ็นต์การกลับคืนของไอออนทองแดงไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนที่ยอมรับได้มาตรฐาน (ตารางที่ 3.6) พบว่ายอมรับได้ โดยมีแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 20

สำหรับไอออนตะกั่ว เมื่อปริมาตรของสารละลายไอออนตะกั่วเพิ่มมากขึ้น กลับทำให้เปอร์เซ็นต์การกลับคืนไอออนตะกั่วต่ำลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะเมื่อปริมาตรของสารละลายมาก ไอออนโลหะที่ถูกดูดซับก่อนจะถูกชะออกมาโดยสารละลายที่ผ่านเข้ามาภายหลัง หรือเมื่อปริมาตรของสารละลายมากการกระจายตัวของไอออนโลหะย่อมมีมากกว่า ดังนั้นโอกาสที่เฟสของแข็งจะสัมผัสกับไอออนโลหะจึงน้อยลง จึงทำการเพิ่มน้ำหนักเฟส Si-Benzo เป็น 50 และ 70 mg ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าที่น้ำหนักเฟส 70 mg ทำให้เปอร์เซ็นต์การกลับคืนยอมรับได้ เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนที่ยอมรับได้มาตรฐาน (ตารางที่ 3.6) โดยมีแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 20 เช่นเดียวกับกรณีของไอออนทองแดง

3.3.4 ความเข้มข้นของไอออนทองแดงและตะกั่วต่ำที่สุดที่สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้และ linear range

ทำการศึกษาความเข้มข้นต่ำที่สุดของสารละลาย Cu^{2+} และ Pb^{2+} ที่เฟส Si-Benzo สามารถเพิ่มความเข้มข้นได้ โดยทำการเพิ่มความเข้มข้นไอออนโลหะที่มีความเข้มข้นต่างกัน ที่ $\text{pH} = 4.5$ โดยมีแฟกเตอร์การเพิ่มความเข้มข้นเท่ากับ 20 ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.8 โดยรายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์การกลับคืน พบว่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนและ %R.S.D. ที่ได้จากการทดลองที่ระดับความเข้มข้นต่ำที่สุดของสารละลาย Cu^{2+} และ Pb^{2+} ในหน่วย $\mu\text{g/L}$ เป็นค่าที่ยอมรับได้เมื่อเปรียบเทียบกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนที่ยอมรับได้มาตรฐาน (ตารางที่ 3.6) ที่ความเข้มข้น 4 และ 200 $\mu\text{g/L}$ ตามลำดับ โดย linear range ในการเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วเป็น 4-90 และ 100-250 $\mu\text{g/L}$ ตามลำดับ และค่า correlation (R^2) เป็น 0.9998 และ 0.996 สำหรับไอออนทองแดงและตะกั่ว ตามลำดับ

ตารางที่ 3.8 เปอร์เซ็นต์การกลับคืนไอออนทองแดงและตะกั่วที่ความเข้มข้นเริ่มต้นไอออนโลหะต่างๆ

ความเข้มข้นเริ่มต้น ($\mu\text{g/L}$)	%Recovery*	
	Cu	Pb
4	76 $\pm$ 1	-
9	75 $\pm$ 14	-
18	80 $\pm$ 12	-
54	88 $\pm$ 6	-
91	88 $\pm$ 1	-
50	-	37 $\pm$ 31
100	-	51 $\pm$ 27
150	-	71 $\pm$ 6
200	-	92 $\pm$ 6
250	-	102 $\pm$ 3

* ค่าเฉลี่ย $\pm \frac{t_{0.05} S}{\sqrt{n}}$, $n = 3$

3.3.5 ผลของไอออนแทรกสอดต่อการเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่ว

ทำการศึกษาผลของ Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ที่ระดับความเข้มข้น 10, 100 และ 1000 ppm ที่มีต่อการเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่ว โดยมีสภาวะของการทดลองดังนี้

สภาวะ	ไอออนทองแดง	ไอออนตะกั่ว
ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะ ($\mu\text{g/L}$)	50	125
ปริมาตรสารละลายไอออนโลหะ (mL)	100	100
pH	4.5	4.5
น้ำหนักเฟส Si-Benzo (mg)	20	70
อัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะ (mL/min)	2.0	2.0
ตัวชะ	1% HNO_3	1% HNO_3
ปริมาตรตัวชะ	5	5
อัตราการไหลของตัวชะ (mL/min)	0.5	0.5

ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 ผลของไอออนแทรกสอดต่อเปอร์เซ็นต์การกลับคืน* ไอออนทองแดงและตะกั่ว

ไอออนโลหะ	ไม่มีไอออนแทรกสอด	ไอออนแทรกสอด	เปอร์เซ็นต์การกลับคืนที่ระดับความเข้มข้นของไอออนแทรกสอด		
			10 ppm	100 ppm	1000 ppm
Cu^{2+}	94 (2)	Na^+	97 (7)	100 (1)	90 (2)
		K^+	98 (1)	94 (2)	102 (2)
		Mg^{2+}	93 (1)	102 (2)	105 (3)
		Ca^{2+}	93 (2)	100 (1)	100 (1)
		Cl^-	89 (2)	98 (1)	97 (3)
		SO_4^{2-}	94 (1)	103 (1)	103 (3)
Pb^{2+}	82 (3)	Na^+	84 (6)	88 (7)	102 (1)
		K^+	83 (4)	85 (5)	100 (1)
		Mg^{2+}	80 (7)	81 (1)	85 (1)
		Ca^{2+}	78 (6)	88 (5)	105 (4)
		Cl^-	98 (4)	98 (2)	102 (2)
		SO_4^{2-}	84 (3)	91 (3)	97 (3)

*ค่าเฉลี่ย (SD) n = 3

เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การกลับคืนไอออนทองแดงและตะกั่วกับเปอร์เซ็นต์การกลับคืนเมื่อไม่มีไอออนแทรกสอด โดยใช้ one-tail t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ถือว่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนไม่แตกต่างกัน แสดงว่าไอออนแทรกสอดเหล่านี้ไม่มีผลต่อการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนทองแดงและตะกั่ว อย่างไรก็ตาม การที่มีปริมาณไอออนแทรกสอดมากขึ้น ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การกลับคืนสูงขึ้นด้วย ซึ่งน่าจะบ่งชี้ว่าการดูดซับไอออนโลหะไม่ใช่กลไกแบบการแลกเปลี่ยนไอออน เพราะหากเป็นกลไกการแลกเปลี่ยนไอออน ประสิทธิภาพการดูดซับควรลดลงถ้าความเข้มข้นไอออนต่างๆในระบบเพิ่มขึ้น ดังนั้น กลไกการดูดซับจึงเป็น chemisorption นั่นเอง

3.4 การเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วด้วย Si-Benzo ในน้ำธรรมชาติ

ได้ทดสอบระบบการเพิ่มความเข้มข้นไอออนโลหะทองแดงและตะกั่วด้วย Si-Benzo จากแหล่งน้ำธรรมชาติ 3 ประเภท คือ น้ำประปา น้ำดื่มจากเครื่องกรองน้ำในอาคารตามกฎหมาย คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และน้ำจากสระในจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 เปอร์เซนต์การกลับคืนไอออนทองแดงและตะกั่วในน้ำธรรมชาติ

โลหะ	Add, µg	Found ^a , µg	Recovery ^a , %	RSD, %
น้ำจากสระจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย				
Cu	0	nd	-	-
	5	4.3±0.3	85±5	6
Pb	0	nd	-	-
	50	37.1±1.4	74±3	4
น้ำประปา				
Cu	0	nd	-	-
	5	4.6±0.1	91±2	2
Pb	0	nd	-	-
	50	44.9±1.9	90±3	4
น้ำดื่มจากเครื่องกรองน้ำ				
Cu	0	16.9±0.3	-	-
	5	19.5±0.09	104±3	3
Pb	0	nd	-	-
	50	45±3	90±6	7

^a ค่าเฉลี่ย $\pm \frac{t_{0.05S}}{\sqrt{n}}$, n = 6, nd = not detectable

พบว่าเปอร์เซ็นต์การกลับคืนของไอออนโลหะทั้งสองชนิดในน้ำประปาและน้ำดื่มจากเครื่องกรองน้ำมีค่าสูง ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การกลับคืนของไอออนโลหะในน้ำจากสระจุฬาฯ มีค่าต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจากน้ำจากสระจุฬาฯ อาจมีสารแทรกสอดอื่นๆ รบกวนการสกัด เช่นสารอินทรีย์ต่างๆ หรือกรดฮิวมิกในธรรมชาติ ซึ่งสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะได้เช่นเดียวกัน

3.5 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมซิลิกาเจลดัดแปรทางเคมีชนิดใหม่ซึ่งมี benzothiazolyl เป็นองค์ประกอบ โดยเฟสของแข็งนี้สามารถดูดซับไอออนตะกั่วได้เหนือกว่าไอออนทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล และแคดเมียม และได้ประยุกต์การดูดซับไอออนโลหะในระบบมินิ-คอลัมน์สำหรับเพิ่มความเข้มข้นไอออนทองแดงและตะกั่วโดยมีค่าความแม่นยำและความเที่ยงที่ดี โดยไอออนแทรกสอดอื่นๆไม่มีผลต่อการเพิ่มความเข้มข้น

เอกสารอ้างอิง

1. Simpson, N. J. K., *Solid-phase Extraction USA*: Marcel Dekker, **2000**.
2. Akl, M. A. A.; Kenawy, I. M. M.; Lasheen, R. R., *J. Microchemical*, **2004**, 78, 143-156.
3. http://www.meta-synthesis.com/webbook/43_hsab/HSAB.html
4. S. Watanesk; A. A. Schilt., *Talanta*, **1986**, 33(11), 895-899.
5. M. Volkan; O. Y. Ataman; A. G. Howard, *Analyst*, **1987**, 112, 1409-1414.
6. M. L. Bruening; D. M. Mitchell; J. S. Bradshaw; R. M. Izatt; R. L. Bruening, *Anal Chem*, **1991**, 63, 21.
7. A. Tong; Y. Akama; S. Tanaka, *Anal Chim Acta*, **1990**, 230, 179.
8. T. I. Tikhomirova; V. I. Fadeeva; G. V. Kudryavtsev; P. N. Nesterenko; V. M. Ivanov; A. T. Savitchev; N. S. Smirnova, *Talanta*, **1991**, 38(3), 267-274.
9. M. E. Mahmoud; E.M. Soliman, *Talanta*, **1997**, 44, 1063-1071.
10. C. Ekinci; U. Koklu, *Spectrochim Acta Part B*, **2000**, 55, 1491-1495.
11. L. N. H. Arakaki; L. M. Nunes; J. A. Simoni; C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci*, **2000**, 228, 46-51.
12. N. Chiron; R. Guilet; E. Deydier, *Water Research*, **2003**, 37, 3079-3086.
13. E. M. Soliman; M. E. Mahmoud; S. W. Ahmed, *Talanta*, **2001**, 54, 243-253.
14. M. E. Mahmoud, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 398, 297-304.
15. M. G. Fonseca; G. P. Espinola; S. F. Oliveira, *Collids and Surface A:Physicochemical and Engineering Aspect*, **1998**, 133, 205-209.
16. L. Roman; E. Florean; R. Sandulescu; S. Mirel, *J. of Phamaceutical and Biomedical Analysis*, **1996**, 14, 1003-1006.
17. P. Lessi; N. L. Dias Filho; J. C. Moreira; T. S. Campos, *Analytica Chimica Acta*, **1996**, 327, 183-190.
18. A. G. S. Prado; C. Airoidi, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 432, 201-211.
19. N. Simonzadeh; A.A. Schilt, *Talanta*, **1988**, 35(3), 187-190.
20. W. Wasiak, *Chromatographia*, **1995**, 107.
21. C. R. Silva; I. C. F. S. Jardim; C. Airoidi, *J. High Resolut. Chromatogr*, **1999**, 22, 103.
22. A. Duhart; J. F. Dozol; H. Rouquette; A. Deratani, *J. of Membrane Science*, **2001**, 185, 145-155.
23. R. G. Charles; H. Freiser, *Anal. Chim. Acta.*, **1954**, 11, 1-11.
24. J. Angulo-Cornejo; M. Lino-Pachecho; R. Richter; L. Hennig; K-H. Hallmeier; L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 305, 38-45.
25. H. Tsukube; H. Minatogawa; M. Munakata; M. Toda; K. Matsumoto, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 542-547.
26. G. H. Morrison; H. Freiser, *Solvent extraction in analytical chemistry*, New York: John Wiley & Sons, **1962**, 183.
27. Zeng, X.; Weng, L.; Chen, L.; Xu, F.; Li, Q.; Leng, X.; He, X.; Zang, Z. Z. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 2647-2658.

28. Afsaneh S., Nasser I. and Narges S., *J. Separation Purification Technology*, **2004**, 40,303-308.
29. A. Abbotto; S. Bradamante; A. Facchetti; G. A. Pagani, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5753-5772.
30. P. S. Roldan; I. L. Alcantara; C. C. F. Padilha; P. M. Padiha, *J. Fuel.*, **2005**, 84, 305.
31. G. S. P. Alexandre; A. Claudio, *J. Anal. Chim. Acta.*, **2001**, 432, 201.
32. N. Morakot, Diserttation, Chulalongkorn University, **2006**.
33. A. Goswami; A.K. Singh, *Talanta*, **2002**, 58, 669.
34. N. Chiron; R. Guilet; E. Deydier, *Water Res.*, **2003**, 37, 3079.
35. A. Goswami; A. K. Singh; B. Venkataramani, *Talanta*, **2003**, 60, 1141.
36. G. Venkatesh; A. K. Singh; B. Venkataramani, *Microchim. Acta.*, **2004**, 114, 233.
37. L. Huber, *Validation and quantification in analytical laboratories*, Illinoid: Interpharm Press, Inc., **1999**.

Output

1. Aeungmitrepirom, W.; Ngeontae, W.; Tuntulani, T. "Adsorption capabilities of novel silica gel chemically modified with the benzothiazoyl moiety" manuscript in preparation.
2. Rekmangkhn, W.; Ngeontae, W.; Aeungmitrepirom, W. "Chromium speciation and preconcentration using modified silica gel containing benzothiazoyl and amidoamidoxime", manuscript in preparation.