



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิด  
เมโซพอร์ซิลิกาและอนุภาคนาโนชนิด  
ซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อการกำจัดกรดแฮโรแอซิติก

( Effects of surface functional groups of mesoporous silicates and  
superparamagnetic nanoparticle on haloacetic acids removal )

โดย

อ.ดร.ปฐวิภาณ ปัญญาพลกุล

กรกฎาคม 2552

สัญญาเลขที่ MRG 5080177

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิด  
เมโซพอร์สซิลิกาและอนุภาคนาโนชนิด  
ซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อการกำจัดกรดแฮโรแอซิติค

( Effects of surface functional groups of mesoporous silicates and  
superparamagnetic nanoparticle on haloacetic acids removal )

อ.ดร.ปฐิภาณ ปัญญาพลกุล

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5080177

ชื่อโครงการ : ผลกระทบของหมูฟังก์ชันบนพื้นผิวดักกลางดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตและอนุภาคนาโนชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อการกำจัดกรดแฮโรแอซิดิก

ชื่อนักวิจัย : ดร. ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อีเมล : [patiparn.p@eng.chula.ac.th](mailto:patiparn.p@eng.chula.ac.th) และ [p\\_patiparn@yahoo.com](mailto:p_patiparn@yahoo.com)

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

### บทคัดย่อ :

กรดฮาโลอะซิดิกเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรคในการผลิตน้ำดื่ม และน้ำประปาซึ่งเป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิเกตและอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกและปรับปรุงพื้นผิวด้วยการดูดซับหมูฟังก์ชัน ได้แก่ หมูอะมิโนและหมูเมอร์แคปโต รวมทั้งแทนที่ธาตุโลหะไททานเนียมในโครงสร้างผลึก เพื่อศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิดิก 5 ชนิด ( $\text{HAA}_5$ ) โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทอร์มการดูดซับของ  $\text{HAA}_5$  ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ ( $0-400 \mu\text{g/l}$ ) รวมถึงผลของพีเอช และโครงสร้างโมเลกุลของ  $\text{HAA}_5$  ต่อความสามารถในการดูดซับ พบว่า พื้นผิวจำเพาะเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ของหมูเมอร์แคปโต พื้นผิวที่ดูดซับหมูอะมิโนมีความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเนื่องจากผลของประจุบวกบนพื้นผิว ในขณะที่พื้นผิวที่มีหมูซิลานอล ยังคงมีความสามารถในการดูดซับสูงเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนและพื้นที่ผิวจำเพาะ ความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิดิกแบบเดี่ยวด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดผงสูงกว่าตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิด ค่าพีเอชส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับกรดแฮโรแอซิดิกของมีโซพอร์สซิลิเกตโดยแปรผันตามแรงทางไฟฟ้าและความแรงของพันธะไฮโดรเจน นอกจากนี้ ความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับชนิด และจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรด  $\text{HAA}_5$  ความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  แบบผสมโดยถ่านกัมมันต์ชนิดผงมีต่ำกว่าตัวกลางดูดซับทั้งสองชนิด เนื่องจากเกิดการแย่งชิงพื้นที่ผิวในการดูดซับ ส่วนประจุในน้ำประปามีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  โดย PAC

คำหลัก : กรดแฮโรแอซิดิก; มีโซพอร์สซิลิเกต; อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก;

การดูดซับ

## Abstract

---

**Project Code :** MRG5080177

**Project Title :** Effects of surface functional groups of mesoporous silicates and superparamagnetic nanoparticle on haloacetic acids removal

**Investigator :** Patiparn Punyapalakul, Ph.D.

Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering,  
Chulalongkorn University.

**E-Mail Address :** [patiparn.p@eng.chula.ac.th](mailto:patiparn.p@eng.chula.ac.th) and [p\\_patiparn@yahoo.com](mailto:p_patiparn@yahoo.com)

**Project Period :** 2 years

**Abstract :**

In this study, adsorption efficiencies of haloacetic acids (HAA<sub>5</sub>), disinfection by products (DBPs), by using synthesized hexagonal mesoporous silicates (HMSs) and silica coated superparamagnetic nano-particle (SCP) were investigated. Adsorbents were synthesized and modified by surface organic functional groups grafting, including titanium substitution in crystalline structure. Kinetics and adsorption isotherm of 5 types of HAA<sub>5</sub> at low concentration (0 - 400 µg/l) were investigated including the effects of pH and HAA<sub>5</sub> molecular structures on adsorption mechanism. The results showed that 3-mercaptopropyltrimethoxysilane grafted surfaces had high adsorption capacities caused by specific surface area. However, 3-aminotriethoxysilane grafted HMS had highest adsorption capacities per square meter, due to the positive surface charge. This study found that the adsorption capacities of chlorine group were higher than bromine group. HAA<sub>5</sub> adsorption capacities of PAC in single-solute were higher than synthesized adsorbents. Furthermore, pH can affect to HAA<sub>5</sub> adsorption capacities due to electrostatic interaction and hydrogen bonding. The selectivity of HAA<sub>5</sub> adsorption depended on type and number of halogen atom in HAA<sub>5</sub> molecular structure. Adsorption efficiencies of mixed HAA<sub>5</sub> on PAC were lower than synthesized HMSs and SCPs, caused by competitive surface accessibility of PAC. Moreover, co-existing electrolytes in tap water can affect to mixed HAA<sub>5</sub> adsorption capacities of PAC significantly.

**Keywords :** Haloacetic acid; Mesoporous Silicates; Superparamagnetic particle;  
Adsorption

## 2. บทสรุปผู้บริหาร (Executive summary )

ปัจจุบันผลผลิตข้างเคียงจากกระบวนการเติมสารประกอบแฮโลเจนเพื่อฆ่าเชื้อโรคในน้ำประปา (Disinfection by-products) เพื่อใช้ในการอุปโภคบริโภคกำลังเป็นปัญหาสำคัญต่อสุขภาพของมนุษย์ ผลผลิตข้างเคียงดังกล่าวเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบแฮโลเจน (เช่น คลอรีน และโบรมีน) และ สารอินทรีย์ธรรมชาติ (Natural Organic Matter) (NOM) ที่พบได้ทั่วไปในแหล่งน้ำดิบทำให้เกิดสารประกอบต่างๆที่เป็นสารก่อมะเร็ง เช่น สารไตรแฮโลมีเทน (Trihalomethane, THM) และกรดแฮโลอะซิติก ( Haloacetic acids, HAAs) เป็นต้น สำนักงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมของอเมริกา (USEPA) ได้กำหนดระดับการปนเปื้อนขั้นสูงสุด (MCL) ในน้ำดื่มสำหรับสารประกอบกลุ่มกรดแฮโลอะซิติก 5 ชนิด (HAA5) ได้แก่ Monochloro-, Dichloro-, Trichloro-, Monobromo- และ Dibromoacetic acid ( MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA ตามลำดับ) ไว้ที่ 60 ไมโครกรัมต่อลิตร

ตัวกลางดูดซับที่มีโซฟอสซิลิเกตและอนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกเคลือบด้วยซิลิกา (HMS และ SCP) เป็นที่นิยมใช้เป็นตัวกลางดูดซับเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงและสามารถดัดแปลงเพิ่มเติมคุณสมบัติของพื้นที่ผิวได้ง่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการดูดซับฟองน้ำขุ่นบนพื้นผิว ด้วยความสามารถนี้เองทำให้การศึกษาถึงประสิทธิภาพในการดูดซับกรดแฮโลอะซิติกของฟองน้ำขุ่นทั้งแบบ 1 หมู่ 2 หมู่ และแบบที่มีความซับซ้อนมากกว่า 2 หมู่ (หมู่อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต) ดังนั้นการศึกษาลักษณะการดูดซับจึงสามารถระบุถึงได้ถึงผลกระทบของกลุ่มฟองน้ำขุ่นแต่ละชนิดและการทำหน้าที่ย่อยกันในการนี้ฟองน้ำขุ่นมากกว่าหนึ่งหมู่ต่อประสิทธิภาพการดูดซับของกรดแฮโลอะซิติก โดยมุ่งเน้นที่ความเข้มข้นในระดับต่ำ (ไมโครกรัมต่อลิตร) ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยในอดีตของผู้เสนอโครงการซึ่งทำการศึกษาลักษณะที่ความเข้มข้นสูง (มิลลิกรัมต่อลิตร) รวมถึงกลไกและปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับกรดแฮโลอะซิติกซึ่งเกิดจากฟองน้ำขุ่นที่เหมาะสมบนพื้นผิวของเมโซพอร์ซิลิเกตจึงเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญในการออกแบบพื้นผิวและพัฒนาความสามารถในการกำจัดกรดแฮโลอะซิติกในน้ำประปาและน้ำดื่มต่อไปในอนาคต

### 2.1 การดูดซับกรดแฮโลอะซิติกโดยใช้เมโซพอร์ซิลิเกต

#### 2.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีด้วยเครื่องมือและวิธีการต่างๆ ได้แก่ XRD, FTIR, Nitrogen Adsorption Isotherm, Elemental Analysis, Surface Charge Density เป็นต้น พบว่าสเปกตรัมของ XRD แสดงผลถึงลักษณะของโครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์ ของมีโซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่อะมิโนและหมู่อะมิโน (A-HMS และ M-HMS) ทั้งในกรณีหมู่ฟังก์ชันเดี่ยวและหมู่ฟังก์ชันคู่ ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงและขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของ FT-IR พบว่ามีโซพอร์สซิลิเกตทุกชนิดจะมีสเปกตรัมของ O-H Stretching ที่ความยาวคลื่น  $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสามารถบ่งชี้ถึงหมู่ซิลานอล (Si-OH) โดยจะเห็นได้ชัดในกรณีของ HMS ธรรมดา ส่วน A-HMS จะพบ N-H Stretching สามารถบอกถึงการมีอยู่ของหมู่อะมิโนได้ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์เพื่อยืนยันการมีอยู่ของหมู่อะมิโนและเมอร์แคปโตได้อีกด้วย

### 2.1.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ พบว่า HMS สามารถดูดซับกรด MCAA ได้รวดเร็วที่สุด PAC จะดูดซับกรด DCAA, TCAA และ DBAA ได้รวดเร็วที่สุด ส่วน กรด MBAA นั้น ถูกดูดซับด้วย M-HMS เร็วที่สุด จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) ซึ่งอาจบอกได้ว่า ปรากฏการณ์การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของมีโซพอร์สซิลิเกตทุกชนิดเป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว และอาจมีการดูดซับแบบเคมีร่วมอยู่ด้วยในขั้นตอนการดูดซับ

### 2.1.3 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

ในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดโดยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ มีปัจจัยหลายอย่างที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกนั้น พื้นที่ผิวจำเพาะเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ ดังจะเห็นได้จาก M-HMS มีความสามารถในการดูดซับสูงสุด แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่แล้ว กลับพบว่า A-HMS มีความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกทั้ง 5 ชนิดสูง เป็นผลมาจากประจุบนพื้นผิวของ A-HMS การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตมีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก โดยการต่อติดหมู่อะมิโน จะทำให้พื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตมีความชอบน้ำ และมีสภาพประจุเป็นบวก A-HMS จึงสามารถดูดซับกรดฮาโลอะซิติกที่มีสภาพประจุเป็นลบได้ดีด้วยแรงทางไฟฟ้า และสัดส่วนที่แตกต่างกันของหมู่ฟังก์ชัน 2 ชนิดบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตได้แก่ หมู่อะมิโน และ หมู่เมอร์แคปโตนั้น ก็มีผลต่อ

ความสามารถในการดูดซับเช่นกัน โดยหมู่อะมิโนจะช่วยเพิ่มสภาพความเป็นประจุบวกบนพื้นผิว ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าแรงทางไฟฟ้ามีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกมากกว่าปัจจัยทางกายภาพ ซึ่งได้แก่ พื้นที่ผิว หรือ ขนาดของรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกต นอกจากนี้หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกต ยังส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก พันธะไฮโดรเจน ความชอบน้ำและความไม่ชอบน้ำอาจเป็นปัจจัยเสริมที่ทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น

การเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของสารละลายกรดฮาโลอะซิติกส่งผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับสอดคล้องกับค่า  $pH_{zpc}$  ของสารตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าแรงทางไฟฟ้ามีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก เช่นเดียวกับพันธะไฮโดรเจน

#### 2.1.4 ผลกระทบของโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติกต่อความสามารถในการดูดซับ

โครงสร้างที่แตกต่างกันของกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับโดยกรดฮาโลอะซิติกที่มีจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนน้อยกว่าจะถูกดูดซับได้มากกว่า และกรดคลอโรอะซิติกจะถูกดูดซับได้มากกว่ากรดโบรโมอะซิติก เนื่องจากอะตอมของคลอรีนมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของโบรมีน

#### 2.1.5 คุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซิติกบนตัวกลางดูดซับ

มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆจะเลือกดูดซับกรดฮาโลอะซิติกที่มีมวลโมเลกุลน้อย และเลือกดูดซับเรียงลำดับตามจำนวนธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติก นอกจากนี้กลุ่มของกรดคลอโรอะซิติกยังถูกดูดซับได้ดีกว่ากลุ่มของกรดโบรโมอะซิติก แต่มีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่อะมิโนจะมีความสามารถในการดูดซับกรด DBAA เพิ่มมากขึ้น และเมื่อทำการทดลองในน้ำประปาจริง พบว่าไอออนในน้ำประปา ไม่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกโดยใช้มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ และผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับกรณีที่ใช้ น้ำกลั่น แต่เมื่อใช้ถ่านกัมมันต์ชนิดผงดูดซับกรดฮาโลอะซิติกผสมทั้ง 5 ชนิด พบว่า ความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกผสมโดยรวมลดลง เนื่องมาจากเกิดการแย่งชิงพื้นที่ผิวในการดูดซับบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ชนิดผง

แม้ว่าความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแบบเดี่ยวของถ่านกัมมันต์ชนิดผงยังคงสูงกว่ามีโซพอร์สซิลิเกต แต่อย่างไรก็ตาม มีโซพอร์สซิลิเกต และมีโซพอร์สซิลิเกตที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน สามารถลดการแย่งชิงพื้นที่ผิวในการดูดซับ และมีความสามารถ

ในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> โดยรวมสูง เมื่อเปรียบเทียบกับ PAC ดังนั้น เพื่อเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดกรดฮาโลอะซีติกในกระบวนการผลิตน้ำดื่มหรือน้ำประปา การนำมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆไปใช้ร่วมกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง อาจเป็นทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดกรด HAA<sub>5</sub> ในน้ำประปา

## 2.2 การดูดซับกรดแฮโลอะซีติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

จากการศึกษาการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก 4 ชนิด ได้แก่ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่เคลือบผิวด้วยซิลิกา (SCP), อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดด้วยหมู่อะมิโน (A-SCP), อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดด้วยหมู่เมอร์แคปโต (M-SCP) และอนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดทั้งสองหมู่ฟังก์ชัน (AM-SCP) เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง สามารถสรุปได้ดังนี้

### 2.2.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับ

อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะกลม พื้นผิวเรียบและมีขนาดใกล้เคียงกัน โดยที่การต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวไม่ได้มีผลต่อพื้นที่ผิวของอนุภาค

### 2.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

เวลาที่เข้าสู่สมมูลของการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิดโดยใช้ตัวกลางดูดซับทุกชนิด มีระยะเวลาใกล้เคียงกันคือ 24 ชั่วโมง โดยที่การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 5 ชั่วโมงแรก และจะเริ่มเข้าสู่สมมูลที่ชั่วโมงที่ 20 และสมมูลการดูดซับของกรดฮาโลอะซีติก 4 ชนิด ได้แก่ MCAA, DCAA, TCAA และ MBAA เป็นไปตามจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ pseudo-second order ปรากฏการณ์การดูดซับกรดฮาโลอะซีติกของมีโซพอร์สซิลิเกตทุกชนิด เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเพียงชั้นเดียว และอาจมีการดูดซับแบบเคมีร่วมอยู่ด้วยในขั้นตอนการดูดซับ

### 2.2.3 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด ทั้งแบบหมู่เดี่ยว ได้แก่ หมู่อะมิโน, หมู่เมอร์แคปโต และแบบ 2 หมู่ฟังก์ชัน มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ แรงที่สำคัญในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิดก็มีความแตกต่างกันตามชนิด



ของกรด และชนิดของตัวกลางดูดซับ โดยการดูดติดหมู่อะมิโน (A-SCP) จะทำให้พื้นผิวของมีโซพอร์สซิติเกิดมีความชอบน้ำมีประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุด และผลของพีเอชของสารละลาย ในบางกรณีพีเอชมีผลต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกบนตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แม้พีเอชที่ลดลงจะทำให้ประจุบนพื้นผิวมีความเป็นบวกมากขึ้นก็ตาม และบางกรณีไม่พบความสัมพันธ์ที่ชัดเจนของพีเอชต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกโดยใช้ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

#### 2.2.4 ผลกระทบของโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติกต่อความสามารถในการดูดซับ

ไอโซเทอร์มของการดูดซับของกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะตัว ซึ่งมีผลมาจากปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ ชนิดของธาตุฮาโลเจนองค์ประกอบในโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ปริมาณอะตอมคลอรีนและโบรมีนในโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติก และมวลโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิด

#### 2.2.5 คุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซิติกบนตัวกลางดูดซับ

ตัวกลางดูดซับ SCP, A-SCP และ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกได้หลากหลายชนิด แต่กรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการเข้าถึงพื้นผิวดูดซับได้ดีกว่ากรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ อาจจะสรุปได้ว่าตัวกลางดูดซับ SCP, A-SCP และ M-SCP มีคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีโบรมีนได้ดีกว่ากลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ แต่ตัวกลางดูดซับ AM-SCP มีคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) TCAA ได้ดีกว่าตัวกลางดูดซับอนุภาค ที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดอื่น ๆ ขณะที่ PAC ความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติกค่อนข้างต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยว เนื่องจากการใช้พื้นที่ในการดูดซับร่วมกัน และยังไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดกับความสามารถในการดูดซับของ PAC

ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทุกชนิด (SCP, A-SCP, M-SCP และ AM-SCP) มีลำดับความสามารถในการดูดซับในลักษณะใกล้เคียงกับการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติกกรณีที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น แต่กรณีใช้น้ำประปาจริงนั้นความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มที่มีการดูดซับสูงกว่า แต่มีลำดับความสามารถในการดูดซับเช่นเดียวกับกรณีน้ำกลั่น ซึ่งอาจเกิดจากปัจจัยของค่าความแรงไอออน (ionic strength) ในน้ำประปา แต่สำหรับ PAC เมื่อเปรียบเทียบกับผลรวมของ กรดฮาโลอะซิติกที่ถูกดูดซับทั้งหมดบน

PAC แล้วในกรณีใช้น้ำประปามีผลรวมนี้น้อยกว่าผลรวมของกรดฮาโลอะซีติกสารเดี่ยวที่ถูกดูดซับทั้งหมดบน PAC ซึ่งต่างจากผลของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเข้าใช้พื้นที่ในการถูกดูดซับของกรดฮาโลอะซีติกในสารละลายผสมซึ่งทำให้เกิดการแย่งพื้นที่กันส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับของ PAC ลดลง

### 3. วัตถุประสงค์

---

- 3.1 ศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันแบบต่าง ๆ ทั้งแบบเดี่ยวและแบบหลายฟังก์ชันบนพื้นผิวดัวกลางดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตและอนุภาคนาโนชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อประสิทธิภาพการดูดซับกรดแฮโลแอซิดิกชนิดต่าง ๆ ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกันในความเข้มข้นต่ำ
- 3.2 ศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบของโครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค คุณสมบัติทางกายภาพของพื้นผิวดัวกลางดูดซับ เช่น พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน เป็นต้น ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดกรดแฮโลแอซิดิกของเมโซพอร์สซิลิเกต อนุภาคนาโนชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติก เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง
- 3.3 ศึกษาผลกระทบของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีอยู่ในน้ำประปา ค่าพีเอช ต่อการดูดซับกรดแฮโลแอซิดิกบนพื้นผิวดัวกลางดูดซับประเภทต่าง ๆ รวมถึงสมบัติการคัดเลือก (Selectivity) ของพื้นผิวแบบต่าง ๆ ต่อกรดแฮโลแอซิดิก
- 3.4 ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดกรดแฮโลแอซิดิกในน้ำประปาจริงโดยตัวกลางดูดซับแบบต่าง ๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

### 3. วิธีการทดลอง

ทำการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับอนุภาคแต่ละชนิดและทำการศึกษาสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นทดสอบการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก 5 ชนิด (HAA5) ด้วยตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง และศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก และศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง

#### 4.1 การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

4.1.1 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต (Hexagonal Mesoporous Silicate, HMS) (Punyapalakul P. and Takizawa S., 2004)

##### 4.1.1.1 การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตพื้นฐาน

การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตอาศัยพันธะไฮโดรเจนระหว่างสารเอมีนปฐมภูมิและสารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้แก่ โดเดซิลามีน และ เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตตามลำดับ โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมดังรายละเอียดดังต่อไปนี้ (Tanev และคณะ, 1995)

- 1) ผสมโดเดซิลามีนจำนวน 0.27 โมล เอทานอลจำนวน 9.09 โมล และน้ำจำนวน 29.6 โมล โดยการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที
- 2) เติมเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกตจำนวน 1 โมล ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา ในสภาวะบรรยากาศเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3) กรองแล้วทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์อื่นๆ

##### 4.1.1.1 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการแทนที่ด้วยไททาเนียม(Ti-HMS)

เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการแทนที่ด้วยโลหะไททาเนียม (Ti-HMS) สังเคราะห์ได้เช่นเดียวกับการสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต (HMS) แต่จะมีการเติมสารประกอบไททาเนียมร่วมกับสารตั้งต้นกำเนิดซิลิกา สารเคมีที่ใช้คือ เตตระไอโซโพรพิลออร์โธไททาเนตในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 ของเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต แล้วจึงนำส่วนผสมนั้นไปผสมกับโดเดซิลามีน น้ำและเอทานอล

#### 4.1.1.2 การปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์

หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ใช้ได้แก่ 3-aminopropyltriethoxysilane และ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane โดยมีวิธีการสังเคราะห์มีดังต่อไปนี้

- 1) ผสมโดเดซิลามีนจำนวน 0.25 โมล เอทานอลจำนวน 10.25 โมล และน้ำจำนวน 50 โมล โดยการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที
- 2) เติมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตจำนวน 1 โมล ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติม 3-aminopropyltriethoxysilane และ/หรือ 3-mercaptopropyltrimethoxysilane ดังอัตราส่วนในตารางที่ 4.1
- 3) ปั่นกวนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 20 ชั่วโมง

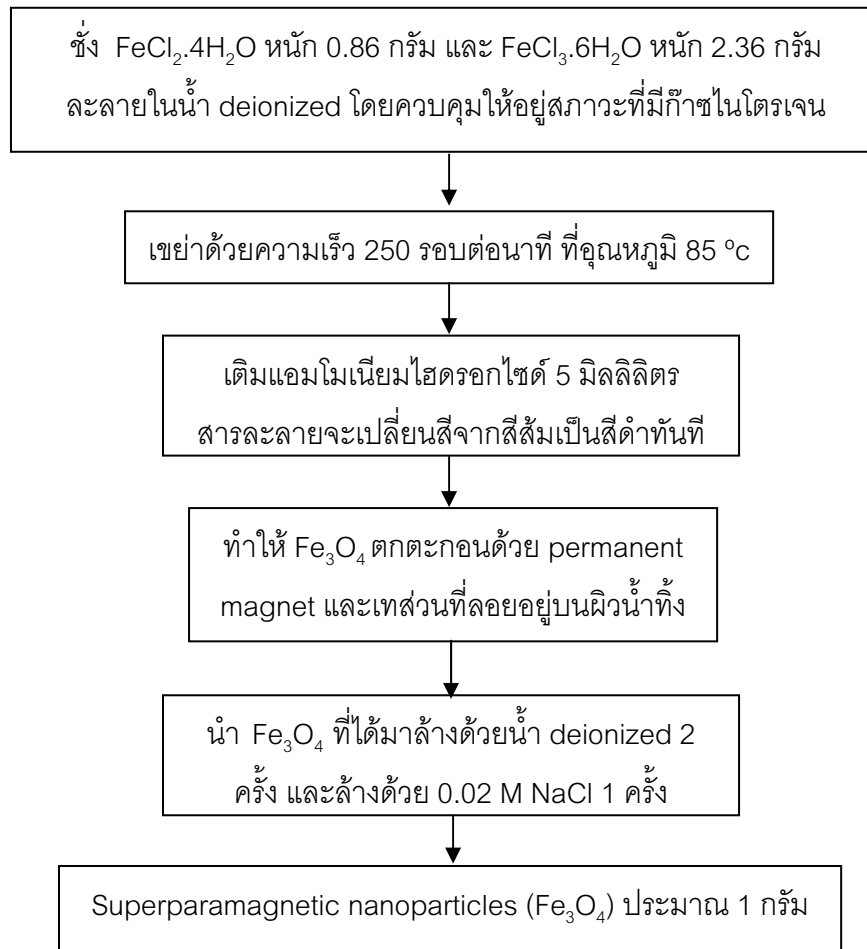
**ตารางที่ 4.1** อัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีโซพอร์ซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์

| สารเคมี (Molar ratio)            | A-HMS | A7M3  | A5M5  | A3M7  | M-HMS |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3-aminopropyltriethoxysilane     | 0.25  | 0.175 | 0.125 | 0.075 | -     |
| 3-mercaptopropyltrimethoxysilane | -     | 0.075 | 0.125 | 0.175 | 0.25  |

#### 4.1.2 การสังเคราะห์อนุภาคที่มีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

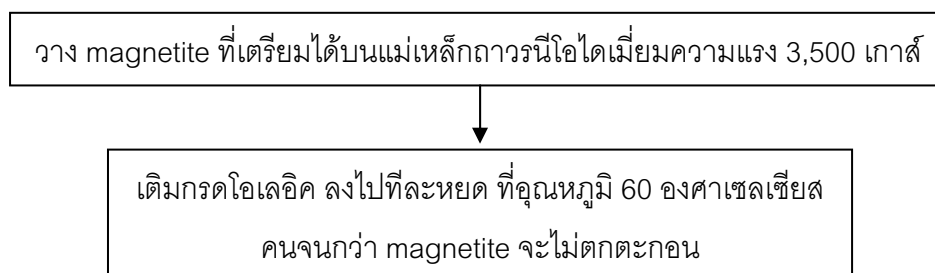
##### 4.1.2.1 การเตรียม Superparamagnetic nanoparticles

เตรียมด้วยวิธี co-precipitation เป็นการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  ร่วมกัน ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง จะทำให้เกิดเป็น  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  โดยที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญ ซึ่งใช้อัตราส่วนโมล  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  เท่ากับ 1 : 2 และต้องมีการควบคุมให้อยู่สภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจนเพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมอย่างละเอียด (Kim และคณะ, 2006; Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004; Ma, Guan และ Liu, 2006) ดังแสดงในภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ขั้นตอนการเตรียม Superparamagnetic nanoparticles ชนิด magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

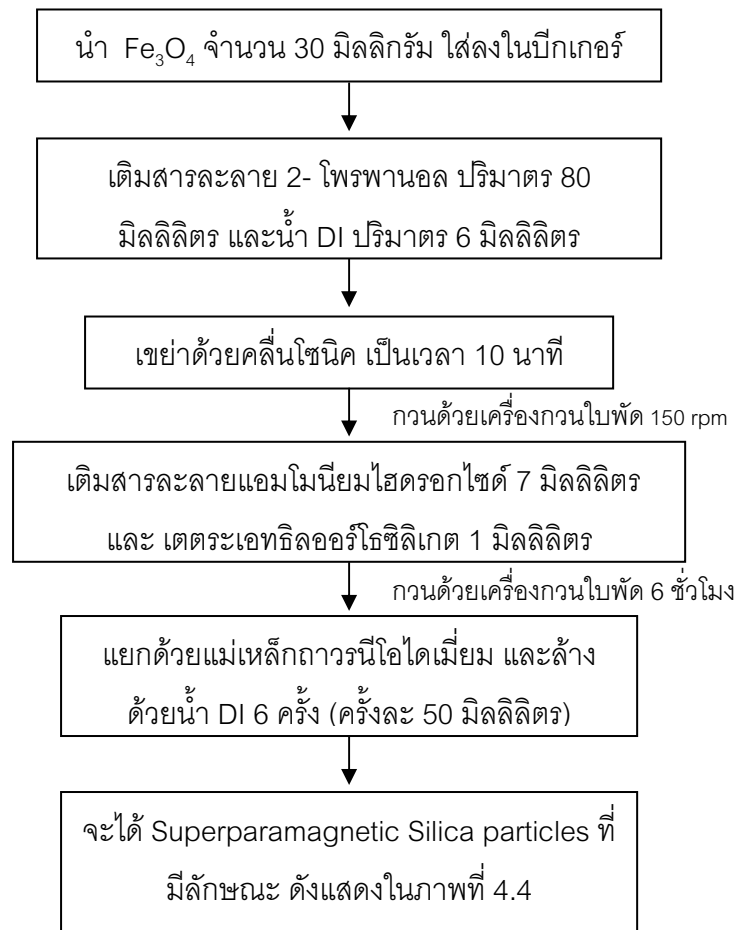
เนื่องจาก  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ที่เตรียมได้จากวิธีการข้างต้นจะเกิดการรวมตัว (aggregation) กันจึงต้องมีการเติมกรดไขมัน (oleic acid) เพื่อให้ magnetite เกิดการกระจายตัวที่ดี ซึ่งมีขั้นตอน ดังแสดงในภาพที่ 4.1



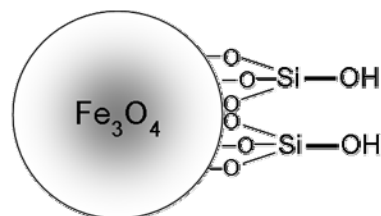
ภาพที่ 4.2 วิธีการป้องกันการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาค magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

#### 4.1.2.2 การเตรียม Superparamagnetic silica-coated particles (SCP)

การเคลือบอนุภาค magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ด้วยซิลิกา (หมู่ซิลานอล) โดยมีขั้นตอน (Liu, Ma และคณะ, 2004; Liu, Xing และคณะ, 2004) ดังแสดงในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 ขั้นตอนการเตรียม Superparamagnetic Silica particles (SCP)

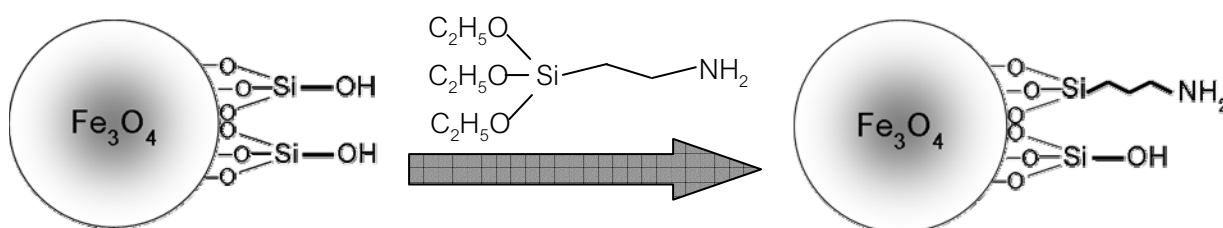


ภาพที่ 4.4 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic silica-coated particles (SCP) (หมู่ซิลานอล)

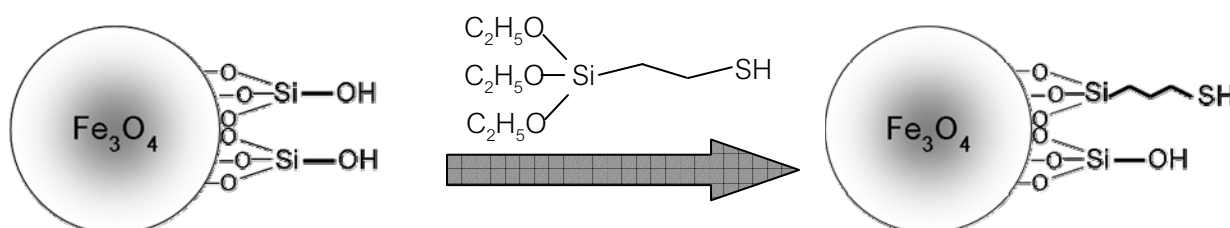
#### 4.1.2.3 การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บนพื้นผิวผิวของSuperparamagnetic Silica-coated particles (A-SCP, M-SCP และ AM-SCP)

การเพิ่มความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับ โดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันที่ผิว ด้วยหมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต (แบบเดี่ยวและแบบคู่) ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียม (Liu, Ma และคณะ, 2004) ดังนี้

1. ชั่ง SCP ที่เตรียมได้ จำนวน 2 กรัม เติมน้ำ 25 มิลลิลิตร
2. เติมน้ำ 10 มิลลิลิตรของ 3-Aminopropyltriethoxysilane หรือ 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (สัดส่วน 5 ต่อ 5 ในกรณีหมู่ฟังก์ชันแบบคู่) ในเมทานอล 250 มิลลิลิตร
3. ผสมด้วยคลื่นโซนิก 30 นาที
4. เติมน้ำ 150 มิลลิลิตร
5. ใส่สารผสมลงใน three-necked flask ขนาด 500 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนใบพัด
6. ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 85-90 องศาเซลเซียส เขย่าเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
7. ล้างด้วยน้ำ DI 3 ครั้ง และสารละลายเมทานอล 2 ครั้ง
8. ทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะสุญญากาศ

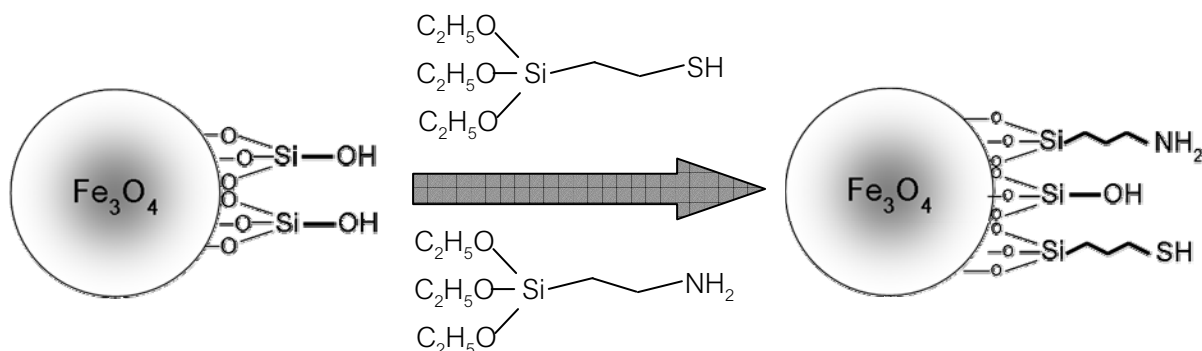


ภาพที่ 4.5 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic Silica-coated particles (หมู่อะมิโน) (A-SCP)



ภาพที่ 4.6 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic Silica particles (หมู่เมอร์แคปโต) (M-SCP)





ภาพที่ 4.7 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาค Superparamagnetic Silica particles (หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต) (AM-SCP)

## 4.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

### 4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) Diffractometer; Bruker AXS Model D8 ที่ scanning rate  $1,000 \text{ deg min}^{-1}$  ในช่วง  $0.35^\circ - 6.0^\circ (2\theta)$

### 4.2.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน

วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนโดยใช้ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจน โดยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer Micromeritic Model : ASAP 2020 version 1.04H

### 4.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy Nicolet Impact 410 โดยใช้ KBr ในการเตรียมตัวอย่าง โดยจะนำตัวอย่างไปอบที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  องศาเซลเซียสเพื่อลดผลกระทบจากการรบกวนที่เกิดจากความชื้น อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีจะใช้ช่วงสเปกตรัม  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่พบในการวิเคราะห์มีไฮดรอกซิลิกเกตแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่พบในมีโซพอร์สซิลิเกต

| หมู่ฟังก์ชัน                            | IR spectra bands (cm <sup>-1</sup> ) | อ้างอิง                                                   |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| O-Si-O                                  | 470                                  | Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999 |
| Si-O                                    | 1100                                 | Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999 |
| Ring structure of SiO <sub>4</sub>      | 800                                  | Roy และคณะ, 1996; Carrado และคณะ, 2000; Wang และคณะ, 1999 |
| Si-OH                                   | 973                                  | Roy และคณะ, 1996                                          |
| H-O-H                                   | 3457                                 | Roy และคณะ, 1996; Decottignies และคณะ, 1978               |
| Deformation mode of H <sub>2</sub> O    | 1650-1600                            | Roy และคณะ, 1996; Decottignies และคณะ, 1978               |
| O-H                                     | 3750                                 | Parfitt และคณะ, 1985                                      |
| CH <sub>3</sub> of ethoxy group         | 2970                                 | Brunel และคณะ, 1995                                       |
| -CH <sub>2</sub> - stretching vibration | 2940                                 | Brunel และคณะ, 1995                                       |
| Si-O-Ti                                 | 960                                  | Ahn และคณะ, 1999; Blasco และคณะ, 1995                     |
| C-H of alkyl and phenyl groups          | 1500-1300                            | Wang และคณะ, 1999                                         |

#### 4.2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจน

ปริมาณไนโตรเจน สามารถวิเคราะห์ได้โดยเทคนิคการดูดซับอัลตราไวโอเลต (UV Adsorption Technique) ตัวกลางดูดซับจะถูกย่อยโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ในสภาวะที่เป็นเบส โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1) เติมโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) จำนวน 3 กรัม ลงในสารละลายที่มีไฮเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม จำนวน 100 มิลลิลิตร สารละลายนี้ควรเตรียมใหม่ทุกครั้ง

- 2) สารละลายมาตรฐานเข้มข้น 0.1 มิลลิกรัมไนโตรเจน/มิลลิลิตร เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐาน เตรียมโดย เติมน้ำดีไอออนไนซ์ที่อบแห้งแล้วจำนวน 0.722 กรัม ละลายด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ แล้วปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร
- 3) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+500) เตรียมโดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 1 มิลลิลิตร ลงในน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 500 มิลลิลิตร และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (1+16) เตรียมโดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 1 มิลลิลิตร ลงในน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 16 มิลลิลิตร
- 4) วิเคราะห์โดยนำตัวอย่างดูดซับจำนวน 50 มิลลิกรัม ใส่ในขวดแก้ว แล้วเติมน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 50 มิลลิลิตร เติมน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 10 มิลลิลิตร ย่อยในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 5) จากนั้นนำตัวอย่างไปกรอง เก็บส่วนที่กรองได้จำนวน 25 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 5 มิลลิลิตร เพื่อปรับพีเอชให้ได้ประมาณ 2-3 แล้วนำตัวอย่างใส่ลงในหลอด colorimetric ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 6) เจือจางตัวอย่างด้วยน้ำดีไอออนไนซ์จนได้ปริมาตรเท่ากับ 50 มิลลิลิตร แล้วนำไปวัดด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 220 นาโนเมตร
- 7) ทำแบลนด์โดยเติมน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 5 มิลลิลิตร ลงในน้ำดีไอออนไนซ์ แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 50 มิลลิลิตร จากนั้นจึงนำไปวัดด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer เช่นเดียวกัน
- 8) การสร้างกราฟมาตรฐานสามารถทำได้ โดยใช้สารละลายในข้อ 2 จำนวน 10 มิลลิลิตร แล้วเจือจาง 10 ครั้ง โดยใช้ปริมาตรเท่ากับ 100 มิลลิลิตร จากนั้นใช้สารละลาย 1-15 มิลลิลิตร ที่เหลืออยู่ซึ่งเข้มข้น 0.01 มิลลิกรัมไนโตรเจน/มิลลิลิตร เทใส่ลงในหลอด colorimetric แต่ละหลอด แล้วเติมน้ำดีไอออนไนซ์จำนวน 5 มิลลิลิตร ลงทุกหลอด ปรับปริมาตรให้เป็น 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำดีไอออนไนซ์ จากนั้นจึงนำไปวัดด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 220 นาโนเมตร

ข้อมูลที่ได้จะถูกเขียนเป็นกราฟระหว่างค่าปริมาณของไนโตรเจนทั้งหมด กับค่า UV-adsorbance ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดในหน่วยมิลลิกรัม/กรัม สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\text{ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด} = [(a \times (60/25))/b]$$

เมื่อ a คือ ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐาน และ b คือ ปริมาณของสารตัวอย่าง

#### 4.2.5 การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์

ปริมาณของซัลเฟอร์วิเคราะห์โดยเครื่อง Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) โดยนำสารตัวกลางดูดซับไปย่อยในตู้ไมโครเวฟ โดยใช้สารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 65% จำนวน 7 มิลลิลิตร และ สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 40% จำนวน 2 มิลลิลิตร ตั้งค่าอุณหภูมิเท่ากับ 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที และ ตั้งเวลาให้รอไว้ 20 นาที หลังจากนั้น ให้นำเยื่อจันกระทั้งสารละลายมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง กรดไฮโดรฟลูออริกจะถูกกำจัดโดยเติมกรดบอริกเข้มข้น 5% จำนวน 10 มิลลิลิตรก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-AES

#### 4.2.6 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิว

วิเคราะห์โดยการไทเทรตกรด-เบส โดยใช้สารผสมของสารตัวกลางดูดซับเข้มข้น 2 กรัม/ลิตร จำนวน 20 มิลลิลิตร แปลงค่าปริมาณสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลาร์ หรือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.01 โมลาร์ ที่จะเติมลงไปในแต่ละสารผสมของสารตัวกลางดูดซับเพื่อแปลงค่าพีเอชให้ต่างกัน โดยมี 1 ตัวอย่างที่ไม่มีการเติมกรดหรือเบสลงไป แต่ละตัวอย่างจะถูกเจือจางด้วยน้ำดีไอออนในซีให้มีปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 25 มิลลิลิตร จากนั้นจึงปรับค่า Ionic Strength ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.01 โมลาร์ แล้วนำตัวอย่างไปเขย่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ค่าประจุบนพื้นผิวสามารถคำนวณได้จากพีเอชของตัวอย่างที่วัดได้หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล

หลักการของการทำให้เป็นกลางทางไฟฟ้า จะต้องใช้ค่าจากจุดทุกจุดที่ได้จากกราฟของการไทเทรต โดยผลรวมของประจุลบเท่ากับผลรวมของประจุบวก (Schultheness และ Spark, 1986) ดังสมการ

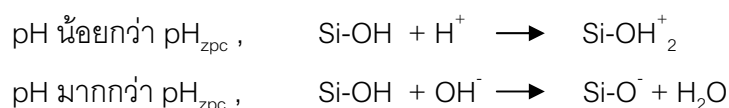
$$\text{ผลรวมของประจุบวก} = \text{ผลรวมของประจุลบ}$$

การไทเทรตจะควบคุมให้ค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล จะทำการวัดพีเอชของสารละลายและเขียนเป็นกราฟระหว่างค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิว ซึ่งได้จากการคำนวณดังสมการ

$$\text{Surface charge (C/g)} = \{[\text{HCl}]_{\text{add}} - [\text{NaOH}]_{\text{add}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]\} \times 96500 / W$$

|       |                              |   |                                                                                                                              |
|-------|------------------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| เมื่อ | $[\text{HCl}]_{\text{add}}$  | = | ความเข้มข้นของ HCl ที่เติม (mol/l)                                                                                           |
|       | $[\text{NaOH}]_{\text{add}}$ | = | ความเข้มข้นของ NaCl ที่เติม (mol/l)                                                                                          |
|       | $[\text{H}^+]$               | = | ความเข้มข้นของโปรตอนไฮดรอกไซด์ไอออน (mol/l)<br>คำนวณได้จาก $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$                                  |
|       | $[\text{OH}^-]$              | = | ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออน (mol/l)<br>คำนวณได้จาก $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ และ<br>$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ |
|       | 96500                        | = | ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (C/mol)                                                                                                  |
|       | W                            | = | น้ำหนักของสารตัวกลางดูดซับ (g/l)                                                                                             |

หมู่ไฮดรอกซิลจะแสดงบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็นซิลิเกต ซึ่งโปรตอนสามารถเพิ่มหรือลดไปได้ ผลของประจุบนพื้นผิวจะเปลี่ยนไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช ที่พีเอชต่ำพื้นผิวจะมีการเพิ่มโปรตอน และจะกลายเป็นประจุบวก และที่พีเอชสูงโปรตอนจะหายไป ทำให้พื้นผิวเป็นประจุลบ



ค่า  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  ของวัสดุที่เป็นซิลิเกต จะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ เช่น Cabot L90, diatomite และ FSM-16 มีค่า  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  เท่ากับ 2 - 3.7, 4 - 7 และ ประมาณ 6 ตามลำดับ (Mohamed และคณะ, 2002; Ghouti และคณะ, 2003)

### 4.3 การศึกษาการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

#### 4.3.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของกรดฮาโลอะซีติกบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ

1) ชั่งตัวกลางดูดซับที่อบแห้งแล้ว 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ที่มีน้ำตัวอย่างที่มีกรดแฮโลอะซีติก เข้มข้น 100  $\mu\text{g/l}$  จำนวน 25 มิลลิลิตร ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร โดยจำนวนตัวอย่างในการศึกษาจลนพลศาสตร์แปรผันตามระยะเวลาในการเก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลาดังข้อ 3

2) นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส

3) เก็บตัวอย่างสารละลายที่เวลา 0, 10, 30, 60, 120 และ 240 นาที และจากนั้นเก็บทุกๆ 2 ชั่วโมง จนครบ 48 ชั่วโมง โดยกรองเอา HMS ออกด้วยกระดาษกรอง GF/C นำสารละลายที่ได้จากการกรองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ US EPA Method 552.2

#### 4.3.2 การศึกษาไอโซเทอร์มในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

1) เตรียมตัวอย่างโดยใช้ น้ำกลั่นที่มี กรดโมโนคลอโรอะซีติก เข้มข้น 0, 25, 50, 75, 100, 200 และ 300  $\mu\text{g/l}$

2) ชั่งตัวกลางดูดซับที่อบแห้งแล้วมา 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ที่มี กรดโมโนคลอโรอะซีติก (MCAA) ที่ความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 25 มิลลิลิตร ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 4.3.1

3) กรองเอาตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปสกัดและวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ US EPA Method 552.2

#### 4.3.3 การศึกษาผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

- 1) เตรียมน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำกลั่นที่มีกรดแฮโลอะซิติก (MCAA) เข้มข้น 0, 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 µg/l
- 2) ชั่งตัวกลางดูดซับที่อบแห้งแล้วมา 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ กรดฮาโลอะซิติก ที่ความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 25 มิลลิลิตร แปลงค่าพีเอชของน้ำตัวอย่างเท่ากับ 5, 7 และ 9 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 4.3.1
- 3) กรองเอาตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปสกัดและวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ US EPA Method 552.2

#### 4.3.3 การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) ของสารตัวกลางดูดซับ

##### 4.3.3.1 ในน้ำกลั่นโดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7

- 1) เตรียมน้ำตัวอย่างโดยใช้น้ำกลั่น ที่มีสารละลายผสมของ กรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCAA), กรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA), กรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA), กรดโมโนโบรโมอะซิติก (MBAA) และ กรดไดโบรโมอะซิติก (DBAA) เข้มข้น 0, 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 µg/l
- 2) ชั่งตัวกลางดูดซับที่อบแห้งแล้วมา 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ที่มีน้ำตัวอย่าง ที่ความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 25 มิลลิลิตร ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 โดยใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength ให้เท่ากับ 0.01 โมลต่อลิตร นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 4.3.1
- 3) กรองเอาตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C นำสารละลายที่ได้จากการกรอง ไปสกัดและวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ US EPA Method 552.2

#### 4.3.3.2 ใช้น้ำประปาโดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7

- 1) เตรียมน้ำตัวอย่าง โดยใช้ น้ำประปาที่มีสารละลายผสมของกรด โมโนคลอโรอะซิติก (MCAA), กรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA), กรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA), กรด โมโนโบรโมอะซิติก (MBAA) และ กรดไดโบรโมอะซิติก (DBAA) เข้มข้น 0, 25, 50, 75, 100, 200 และ 300 µg/l
- 2) ชั่งตัวอย่างกลางดูดซับที่อบแห้งแล้วมา 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ที่มีน้ำตัวอย่าง ที่ความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 25 มิลลิลิตร นำขวดรูปชมพู่ไปเขย่าในอ่างควบคุม อุณหภูมิ โดยควบคุมให้อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ได้จากข้อ 4.3.1
- 3) กรองเอาตัวกลางดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง GF/C นำ สารละลายที่ได้จากการกรองไปสกัดและวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph (GC/ECD) ตามวิธีของ US EPA Method 552.2

#### 4.4 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดฮาโลอะซิติก

ในการวิเคราะห์หาปริมาณกรดฮาโลอะซิติกทำตามวิธีของ US EPA Method 552.2 ซึ่งมีขั้นตอนการวิเคราะห์ 2 ขั้นตอนมีดังนี้

##### 4.4.1 ขั้นตอนการสกัด

- 1) นำสารละลายตัวอย่างมาจำนวน 40 มิลลิลิตร ใส่ลงใน หลอดแก้วขนาด 60 มิลลิลิตร แล้วเติม surrogate standard จำนวน 20 ไมโครลิตร
- 2) ปรับพีเอชให้น้อยกว่า 0.5 ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นอย่างน้อย 2 มิลลิลิตร จากนั้นจึงเขย่าให้ผสมกันดี แล้วนำไปตรวจสอบพีเอชด้วยเครื่องพีเอชมิเตอร์
- 3) เติมคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต เพนตะไฮเดรตจำนวน 2 กรัมอย่าง รวดเร็ว เขย่าจนละลายหมด จะได้สารละลายสีฟ้า แล้วจึงเติมโซเดียมซัลเฟตจำนวน 16 กรัม อย่างรวดเร็วเขย่า 3-5 นาที จนละลายหมด
- 4) เติม MTBE จำนวน 4 มิลลิลิตร เขย่าให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที 250 รอบ/นาที แล้วจึงตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้นประมาณ 5 นาที

##### 4.4.2 ขั้นตอนเมทิลเลชัน



- 1) ปิเปต MTBE ที่อยู่ชั้นบนมา 3 มิลลิลิตรใส่ลงใน conical centrifuge tube แล้วเติม 10% กรดซัลฟิวริกในเมทานอล จำนวน 1 มิลลิลิตร
- 2) ปิดฝาหลอดแล้วนำไปใส่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำหลอดออกจากอ่างควบคุมอุณหภูมิ ตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
- 3) เติมสารละลายโซเดียมโบคาร์บอเนตอิมิตัวจำนวน 4 มิลลิลิตร เขย่าเป็นเวลา 2 นาที ตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น
- 4) นำสารละลายชั้น MTBE จำนวน 1 มิลลิลิตรใส่ลงใน autosampler vial เติมสารละลาย internal standard จำนวน 10 ไมโครลิตร ลงใน vial แล้วนำตัวอย่างที่สกัดแล้วไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/ECD (Agilent GC6890) คอลัมน์ VF-XMS (30 m x 0.32 mm i.d. x 0.05  $\mu$ m film thickness) อุณหภูมิของอินเจคเตอร์เท่ากับ 250 °C ระบบการฉีดสารตัวอย่างเป็นแบบ splitless mode เท่ากับ 30 วินาที ใช้ก๊าซฮีเลียม และก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพาด้วยอัตรา 45 cm/sec ตั้งโปรแกรมอุณหภูมิของเครื่องเริ่มที่ 35 °C ให้อุณหภูมิตั้งที่ 1 นาที และเพิ่มขึ้นเป็น 80 °C ด้วยอัตรา 2 °C/นาที คงไว้ 10 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 15 °C /นาที จนอุณหภูมิเท่ากับ 200 °C และอุณหภูมิของดีเทคเตอร์เท่ากับ 290 °C

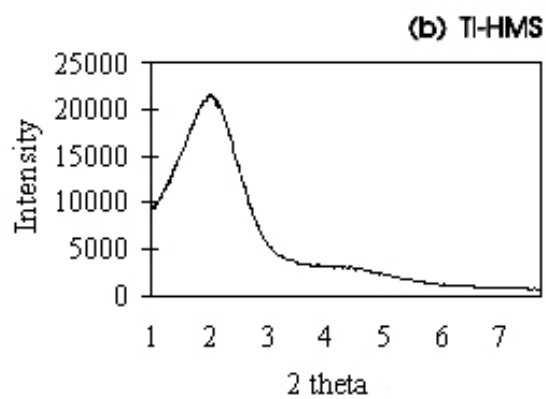
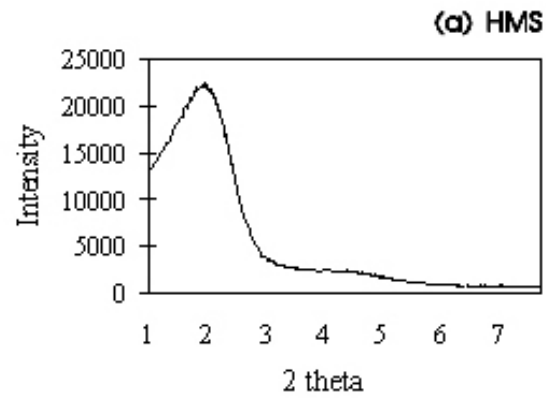
### 5.1 การดูดซับกรดแอซิติกโดยใช้มีโซพอร์สซิลิเกต

#### 5.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

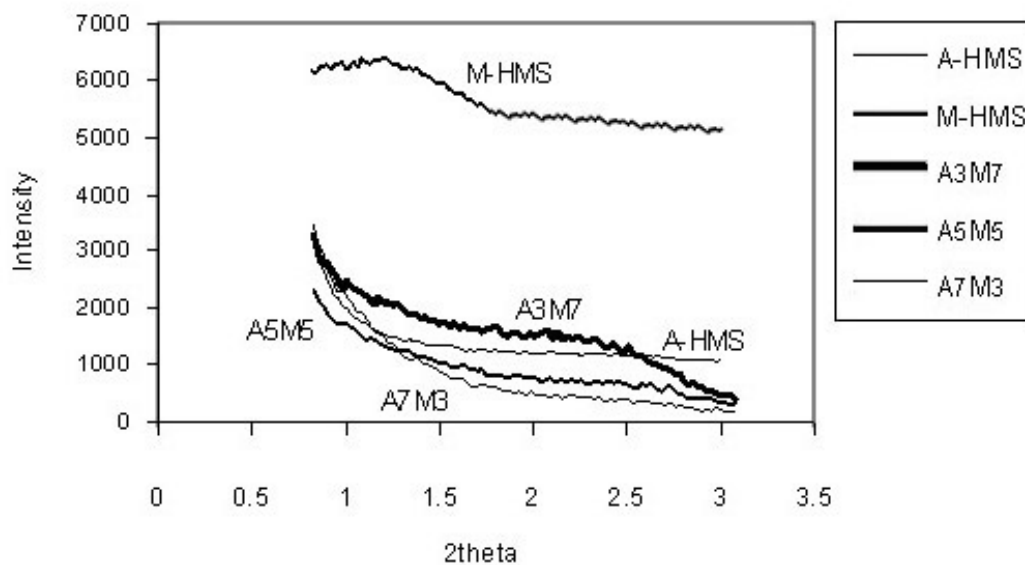
ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิเกต และปรับปรุงพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกต โดยการแทนที่ด้วยโลหะไททาเนียม และต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ได้แก่ หมู่อะมิโน และ หมู่เมอร์แคปโต ในการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิเกตใช้โดเดซิลามีนเป็นสารแม่แบบ และใช้เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตเป็นแหล่งของซิลิกา ส่วนการต่อติดหมู่ฟังก์ชันนั้นทำโดยวิธีการต่อติดโดยตรงขณะผลึกก่อตัว (Direct co-condensation method) หลังจากสังเคราะห์ได้มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆแล้วจะนำไปเผา หรือสกัดด้วยตัวทำละลายเพื่อกำจัดสารอินทรีย์หรือสารแม่แบบที่ตกค้าง แล้วจึงนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง และนำไปอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการดูดซับกรดแอซิติกแต่ละชนิดต่อไป

##### 5.1.1.1 โครงสร้างรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกต

ศึกษาโครงสร้างของมีโซพอร์สซิลิเกตโดย X-Ray Powder Diffraction ด้วยเครื่อง Diffractometer; Bruker AXS Model D8 ที่ scanning rate  $1,000 \text{ deg min}^{-1}$  ในช่วง  $0.35^\circ - 6.0^\circ$  ( $2\theta$ ) จากรูปที่ 5.1 แสดง XRD ของ HMS และ Ti-HMS พบว่ามีโซพอร์สที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด มีสเปกตรัมที่เด่นชัดในช่วง  $2\theta = 2.2^\circ$  และหลังในช่วง  $4.3^\circ$  สเปกตรัมจะเริ่มไม่ชัดเจน จากสเปกตรัมในช่วงดังกล่าวอาจแสดงได้ถึงโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมของมีโซพอร์สซิลิเกต แม้ HMS จะมีโครงสร้างผลึกหกเหลี่ยมที่ไม่สมบูรณ์นัก เมื่อเปรียบเทียบกับมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดอื่นที่มีโครงสร้างหกเหลี่ยมเช่นเดียวกัน (Suwat, 2006) ส่วน XRD ของ HMS ที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ซึ่งได้แก่ A-HMS และ M-HMS พบว่าสเปกตรัมของ XRD นั้นหายไปและเคลื่อนตำแหน่งไปตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ทำให้เกิดการสูญเสียโครงสร้างผลึกแบบหกเหลี่ยมไป อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับ HMS สามารถบ่งชี้ได้ว่า โครงสร้างผลึกของมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์นั้นจะเกิดการสูญหายไป เนื่องมาจากกระบวนการต่อติดโดยตรงขณะผลึกก่อตัว (Direct co-condensation method) นอกจากนี้จากงานวิจัยที่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้ยังให้ข้อมูลว่า สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ และปริมาณสารเคมีที่ใช้ยังมีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพอื่นๆ เช่น โครงสร้างของรูพรุนของมีโซพอร์สที่จะสังเคราะห์ได้อีกด้วย (Tanev *et al.*, 1996)



รูปที่ 5.1 ภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ (a) HMS และ (b) Ti-HMS



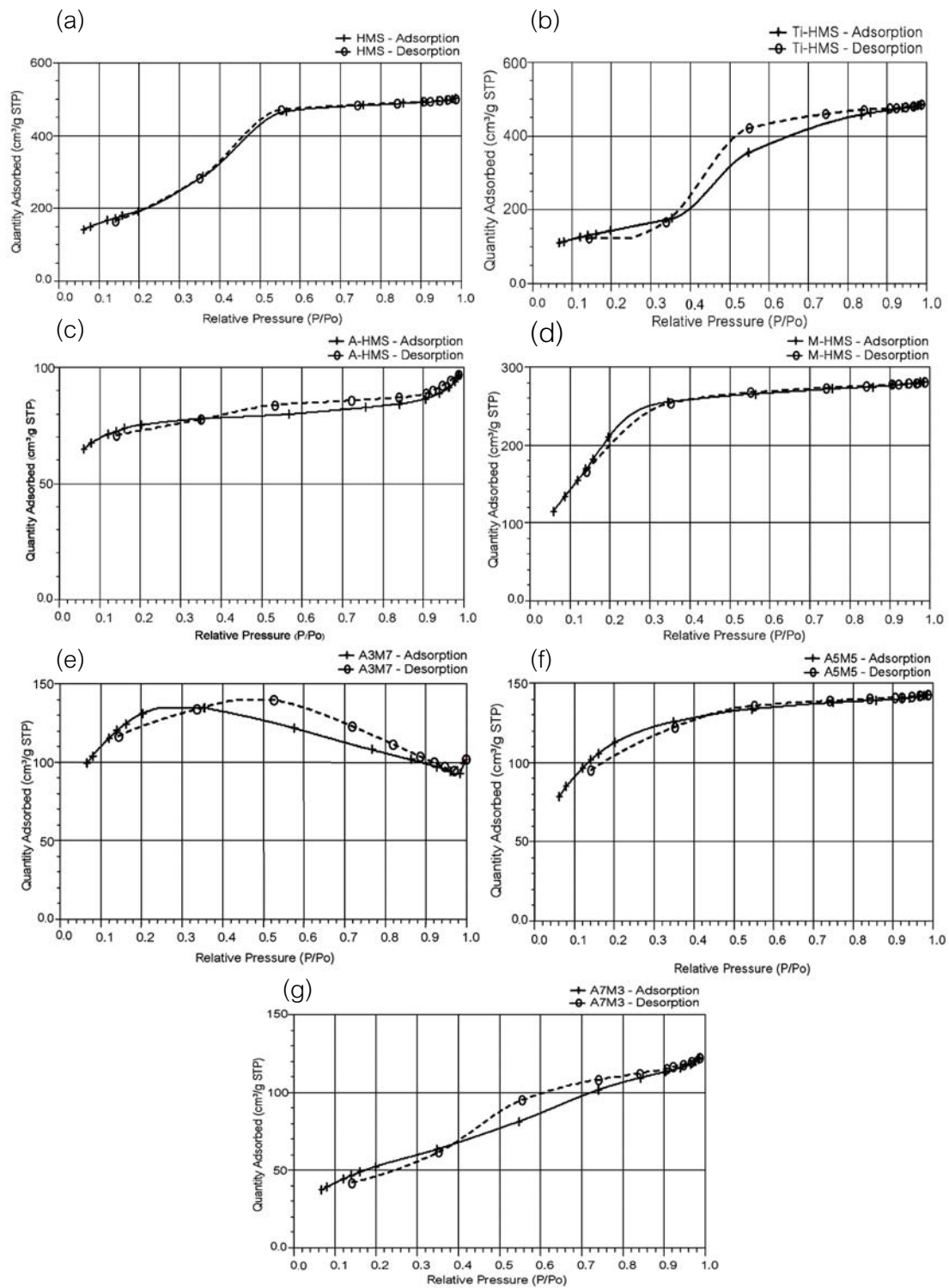
ภาพที่ 5.2 ภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3

### 5.1.1.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุน

วิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) เป็นวิธีที่นิยมอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และขนาดของรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนชนิดต่างๆ โดยใช้หลักการการดูดซับก๊าซไนโตรเจน ซึ่งวัดที่อุณหภูมิ 77 องศาเคลวิน ด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer Micromeritic Model : ASAP 2020 version 1.04H ไอโซเทอรั่มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนแสดงดังรูปที่ 5.3 ในส่วนของพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC แสดงดังตารางที่ 5.1

พื้นที่ผิวจำเพาะของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC พบว่าเท่ากับ 712, 767, 262, 912, 482, 426, 200 และ 980  $\text{m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ พื้นที่ผิวจำเพาะของ M-HMS สูงที่สุด ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากของ M-HMS นี้อาจเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ M-HMS มีความสามารถในการดูดซับสูง นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่าการต่อติดหมู่อะมิโนจะทำให้มีไซพอร์สมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ยังมีสัดส่วนหมู่อะมิโนมากยิ่งทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดน้อยลงไปตามลำดับ ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องมาจากเกิดการเชื่อมโยงข้าม (Cross-Linked) ระหว่างหมู่อะมิโนกับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของมีไซพอร์สซิลิเกต ทำให้โครงสร้างรูพรุนของมีไซพอร์สซิลิเกตถูกทำลาย ซึ่งจะเห็นได้จากขนาดของรูพรุนของ A-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นกว่า HMS จึงอาจเป็นสาเหตุมาจากการพังทลายของโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมของผลึก

ในส่วนของกระจายขนาดของรูพรุนของมีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ พบว่าขนาดของรูพรุนของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 เท่ากับ 2.60, 3.18, 3.95, 2.48, 2.50, 2.60 และ 3.58 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า PAC มีขนาดของรูพรุนเล็กที่สุดซึ่งสัมพันธ์กับขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีมากที่สุดเช่นกัน จากผลการทดลองข้างต้น พบว่า HMS และ มีไซพอร์สซิลิเกตที่มีการปรับปรุงพื้นผิวนั้น มีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร บ่งชี้ได้ว่า มีไซพอร์สซิลิเกตที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นมีโครงสร้างเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง



รูปที่ 5.3 ไอโซเทอรั่มในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) A3M7 (f) A5M5 (g) A7M3

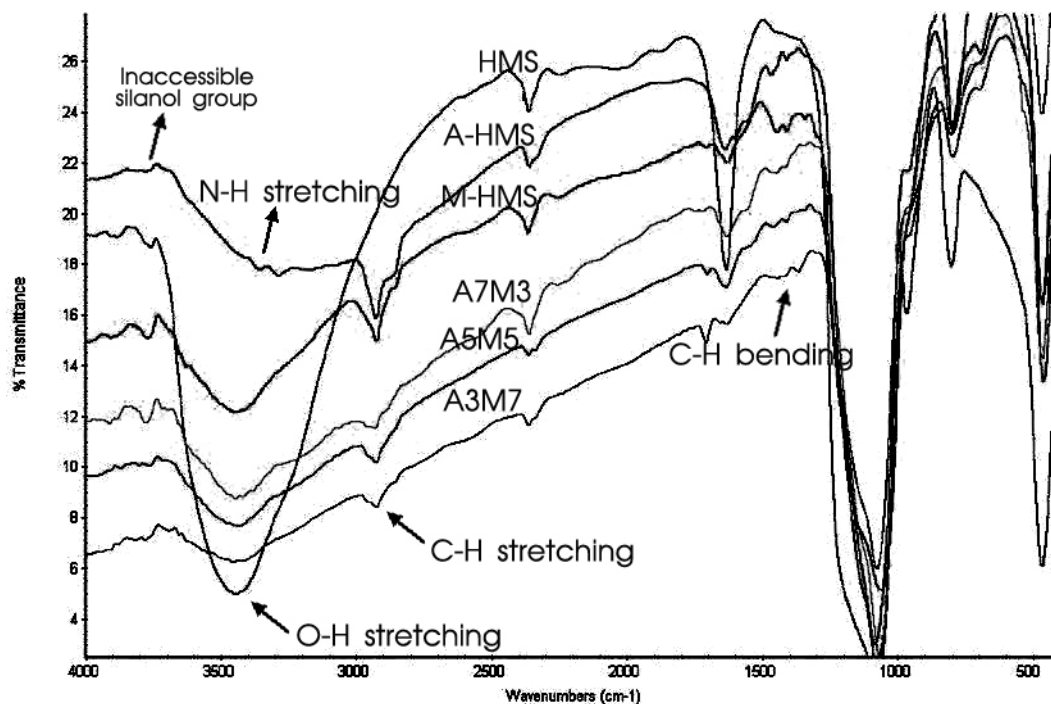
ตารางที่ 5.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

| ตัวกลางดูดซับ | พื้นที่ผิวจำเพาะ (m <sup>2</sup> /g) | ขนาดของรูพรุน (nm) | ปริมาตรของรูพรุน (mm <sup>3</sup> /g) | หมู่ฟังก์ชัน                   |
|---------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| HMS           | 712                                  | 2.60               | 773.42                                | ซิลานอล                        |
| Ti-HMS        | 767                                  | 3.18               | 1276.00                               | ซิลานอล                        |
| A-HMS         | 262                                  | 3.95               | 147.26                                | ซิลานอล และ อะมิโน             |
| M-HMS         | 912                                  | 2.48               | 433.47                                | ซิลานอล และ เมอร์แคปโต         |
| A3M7          | 482                                  | 2.50               | 151.98                                | ซิลานอล, อะมิโน และ เมอร์แคปโต |
| A5M5          | 426                                  | 2.60               | 220.46                                | ซิลานอล, อะมิโน และ เมอร์แคปโต |
| A7M3          | 200                                  | 3.58               | 186.82                                | ซิลานอล, อะมิโน และ เมอร์แคปโต |
| PAC           | 980                                  | 1.90               | 276.00                                | คาร์บอนิล, ฟีนิล และอื่นๆ      |

จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ พบว่า การต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ทั้งแบบเดี่ยวและแบบคู่กันนั้นมีผลต่อขนาดของรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกต โดยเฉพาะอย่างยิ่งการต่อติดหมู่อะมิโนที่ทำให้โครงสร้างผลึกเสียความเป็นเอกรูปส่งผลให้ขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น ส่วนการปรับปรุงพื้นผิวโดยการแทนที่ด้วยโลหะไททานเนียมทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และมีขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้น ในขณะที่การต่อติดหมู่เมอร์แคปโต ส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุนของมีโซพอร์สซิลิเกตอย่างเด่นชัดเช่นเดียวกัน

#### 5.1.1.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

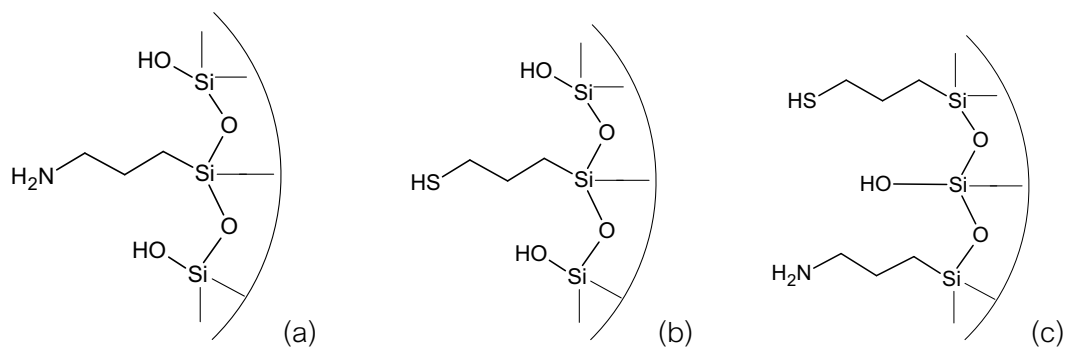
หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ HMS ชนิดต่างๆ วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy Nicolet Impact 410 ซึ่งสเปกตรัมที่วัดได้นั้นเกิดจากการสั่นของพันธะเคมีที่อยู่ในโมเลกุลของสารในช่วงความถี่ต่างๆ ขึ้นอยู่กับธาตุและชนิดของพันธะ ในการวิจัยครั้งนี้สเปกตรัมของ FT-IR ใช้เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตที่สังเคราะห์ขึ้น และมีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 สเปกตรัม FT-IR ของมีโซพอร์ซิลิกาชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 4.4 พบว่า HMS ทุกชนิดมีพีคที่เด่นชัดอยู่ในช่วง  $3400-3500\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ O-H stretching สามารถบอกได้ว่า HMS ทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้นั้นมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิว และเห็นได้ชัดว่า HMS จะมีพีคนี้เด่นชัดมากที่สุด บ่งชี้ได้ถึงการมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิวมากกว่าหมู่ฟังก์ชันอื่น ในส่วนของ HMS ที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน จะมีพีคของ C-H stretching ในช่วงความถี่ที่ต่ำกว่า  $3000\text{ cm}^{-1}$  และพีค C-H bending ของหมู่เมทิลีนในช่วง  $1450\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งพีคเหล่านี้จะไม่พบใน HMS

สำหรับ A-HMS จะพบพีคของ N-H stretching ในช่วง  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งจะบ่งชี้การมีอยู่ของหมู่อะมิโนบนพื้นผิวมีโซพอร์ซิลิกาได้ อย่างไรก็ตามในส่วนของ M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 นั้นยังไม่สามารถบ่งชี้การมีอยู่ของหมู่เมอร์แคปโตได้อย่างเด่นชัด อาจเนื่องจากความไวของ FT-IR ที่ใช้ในการวิเคราะห์ครั้งนี้ยังต่ำเกินกว่าที่จะวิเคราะห์พบ S-H stretching ในช่วงความยาวคลื่นเท่ากับ  $2550-2600\text{ cm}^{-1}$  ที่จะพบได้จากหมู่เมอร์แคปโตได้ แต่อย่างไรก็ตาม นอกจากผลของ FT-IR จะบอกถึงหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาแล้ว ยังทำการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ เพื่อยืนยันผลการต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์ซิลิกาอีกด้วย รูปที่ 5.5 แสดงองค์ประกอบของ HMS ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอะมิโน และ หมู่เมอร์แคปโต



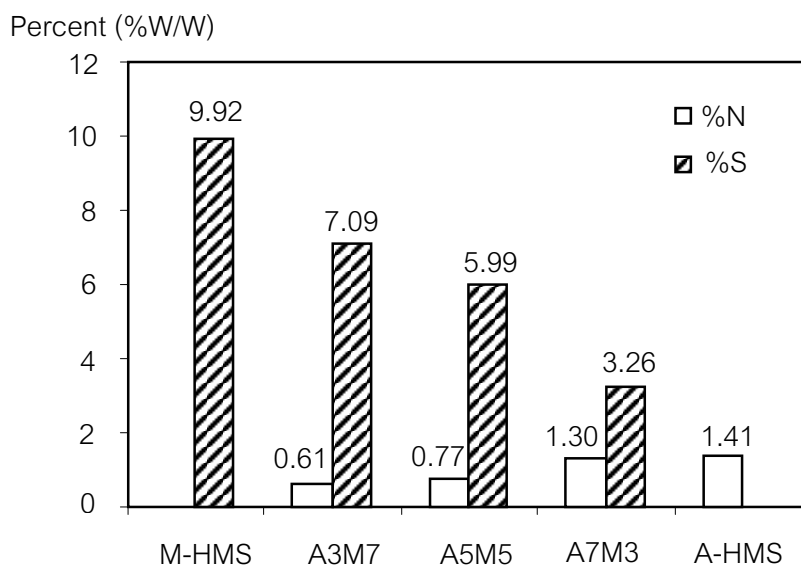
รูปที่ 5.5 มีโซพอร์สที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชัน (a) หมู่อะมิโน (b) หมู่เมอร์แคปโต (c) หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต (Suwat, 2006)

#### 5.1.1.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์

วิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนในมีโซพอร์สชนิดต่างๆที่สังเคราะห์ได้ โดยการย่อยโดยใช้โพสแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) ในสถานะที่เป็นเบส แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrometer ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) จากรูปที่ 5.6 พบว่า ปริมาณไนโตรเจนของ A-HMS, A7M3, A5M5 และ A3M7 เท่ากับ 1.41, 1.30, 0.77 และ 0.61 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ จะเห็นว่าปริมาณของไนโตรเจนที่วิเคราะห์ได้จะลดลงตามอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์มีโซพอร์สซิลิเกตแต่ละชนิด

ปริมาณซัลเฟอร์ของ M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 เท่ากับ 9.92, 7.09, 5.99 และ 3.26 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ปริมาณซัลเฟอร์ที่วิเคราะห์ได้จากมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆนั้น มีเกือบเท่ากับปริมาณของหมู่เมอร์แคปโตที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งอาจบอกได้ว่า หมู่เมอร์แคปโตทำปฏิกิริยากับโครงสร้างซิลิเกตเกิดการต่อติดหมู่ฟังก์ชันอยู่บนพื้นผิวเกือบทั้งหมด



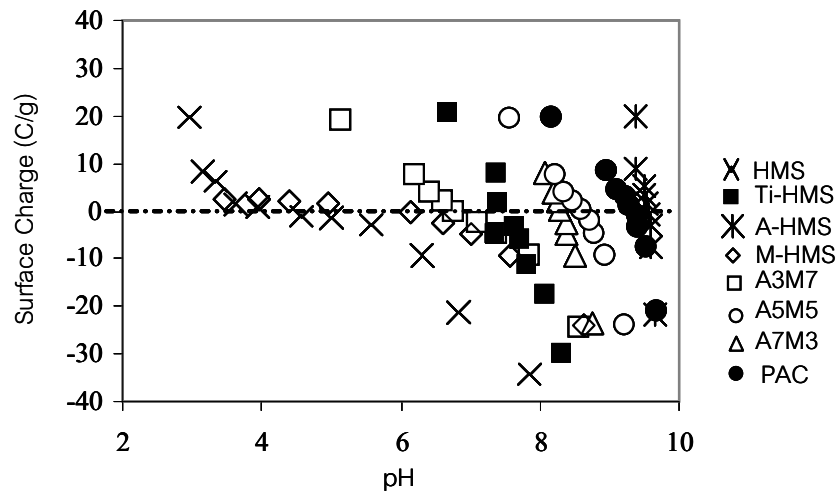


รูปที่ 5.6 ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ (%W/W) ของ A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3

#### 5.1.1.5 การวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิว

ประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่าง ๆ นั้น วิเคราะห์ได้จากการไทเทรตกรด-เบส โดยในการไทเทรตจะควบคุมให้ค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายไฮเดียมคลอไรด์ (NaCl) หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล จะทำการวัดพีเอชของสารละลายและเขียนเป็นกราฟระหว่างค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิวซึ่งได้จากการคำนวณ

ประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆแสดงดังรูปที่ 5.7 ซึ่งค่าพีเอชที่พื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆมีประจุเท่ากับศูนย์ เรียกว่า  $pH_{zpc}$  ค่า  $pH_{zpc}$  ของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 เท่ากับ 5.5, 7.4, 9.5, 6.2, 6.7, 8.6 และ 8.3 ตามลำดับ ส่วน  $pH_{zpc}$  ของถ่านกัมมันต์ชนิดผงมีค่าสูงสุดเท่ากับ 9.5 สามารถสรุปค่า  $pH_{zpc}$  ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆได้ดังตารางที่ 5.2

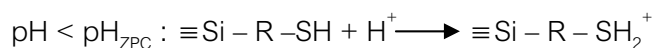
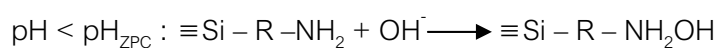
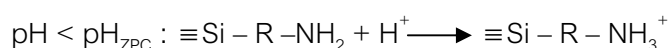
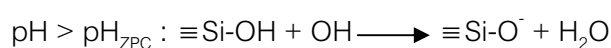
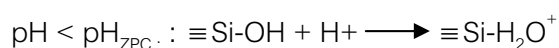


รูปที่ 5.7 ประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

ตารางที่ 5.2 ค่า  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง

| สารตัวกลางดูดซับ | ค่า $\text{pH}_{\text{zpc}}$ |
|------------------|------------------------------|
| HMS              | 5.5                          |
| Ti-HMS           | 7.4                          |
| A-HMS            | 9.5                          |
| M-HMS            | 6.2                          |
| A3M7             | 6.7                          |
| A5M5             | 8.6                          |
| A7M3             | 8.3                          |
| PAC              | 9.5                          |

ในช่วงที่ค่าประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 5.7 นั้น ความหนาแน่นของประจุจะลดลง เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นจากช่วงกรดไปจนถึงในช่วงพีเอชที่เป็นกลาง หมู่ซิลานอลและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆจะมีการได้รับโปรตอนหรือสูญเสียโปรตอน ทำให้ประจุบนพื้นผิวเปลี่ยนแปลงไปที่ค่าพีเอชต่างๆ สามารถแสดงได้ดังปฏิกิริยา



ที่พีเอชต่ำ บริเวณพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตจะได้รับโปรตอน ทำให้พื้นผิวนั้นมีสภาพประจุเป็นบวก ในขณะที่เมื่ออยู่ในช่วงพีเอชสูง พื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตจะสูญเสียโปรตอน ทำให้พื้นผิวมีสภาพประจุเป็นลบ สำหรับ A-HMS มีค่า  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  สูงกว่า HMS หมู่อะมิโนจะให้โปรตอนและทำให้พื้นผิวมีสภาพประจุเป็นบวก

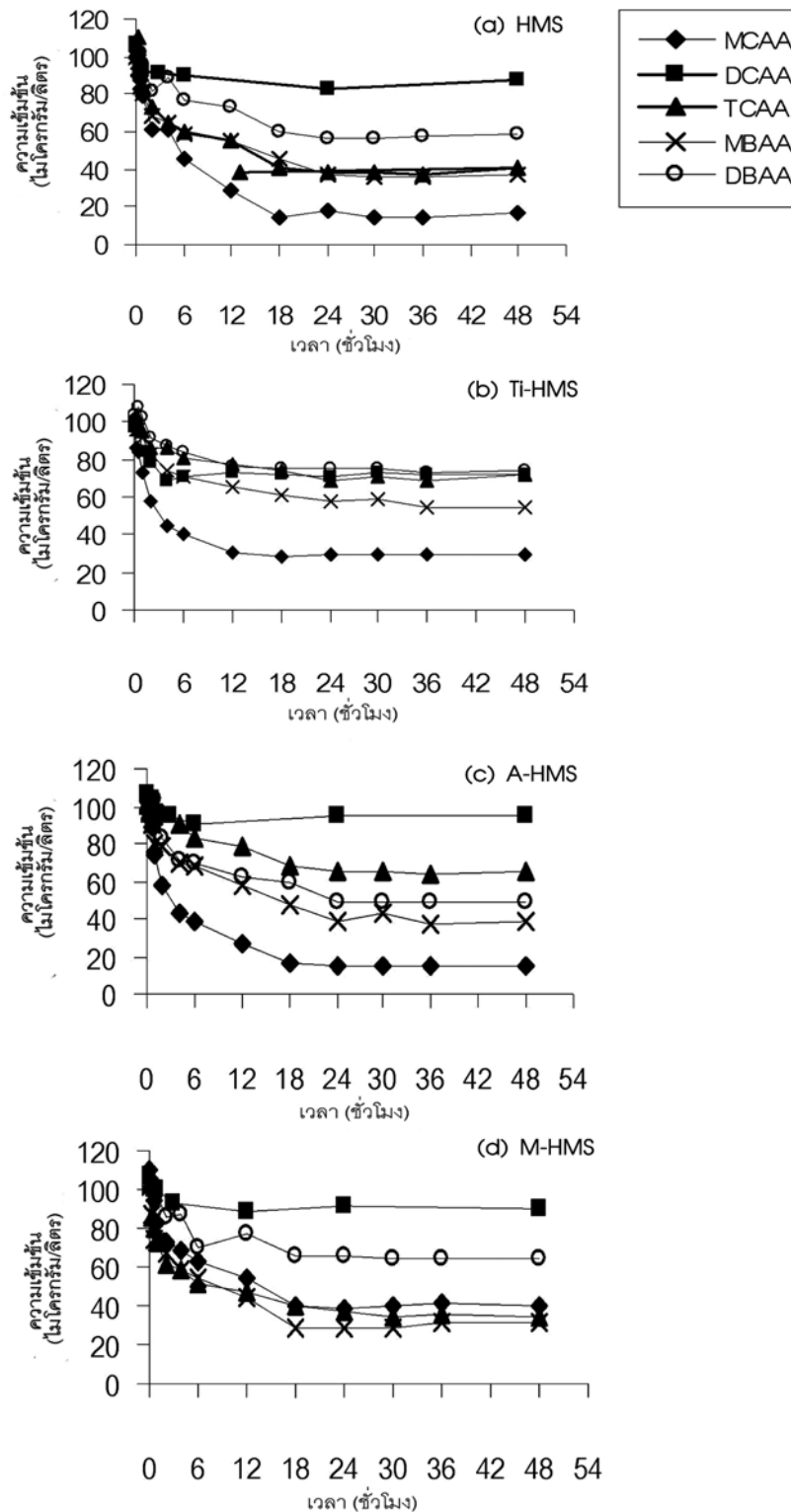
จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของสารตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ สามารถสรุปสมบัติทางกายภาพและเคมีได้ดังตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 สมบัติทางกายภาพและเคมีของสารตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

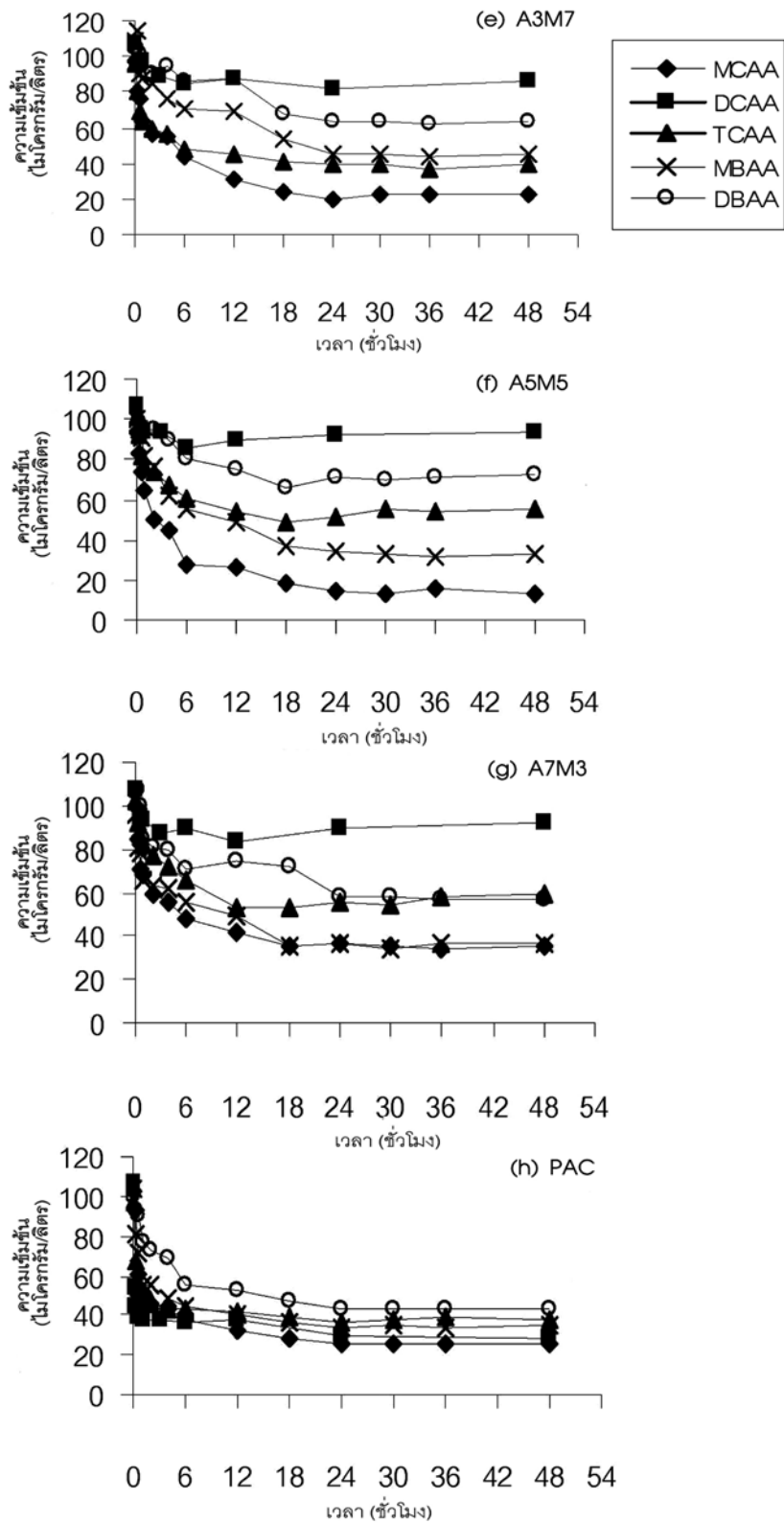
| สาร<br>ตัวกลาง<br>ดูดซับ | พื้นที่ผิว<br>จำเพาะ<br>(m <sup>2</sup> /g) | ขนาด<br>ของ<br>รูพรุน<br>(nm) | ปริมาตร<br>ของรูพรุน<br>(mm <sup>3</sup> /g) | pH <sub>zpc</sub> | หมู่ฟังก์ชัน                      | ความชอบ<br>น้ำและไม่<br>ชอบน้ำ |
|--------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| HMS                      | 712                                         | 2.60                          | 773.42                                       | 5.5               | ซิลานอล                           | ชอบน้ำ                         |
| Ti-HMS                   | 767                                         | 3.18                          | 1276.00                                      | 7.4               | ซิลานอล                           | ชอบน้ำ                         |
| A-HMS                    | 262                                         | 3.95                          | 147.26                                       | 9.5               | ซิลานอล และ อะมิโน                | ชอบน้ำ                         |
| M-HMS                    | 912                                         | 2.48                          | 433.47                                       | 6.2               | ซิลานอล และ เมอร์แคปโต            | ไม่ชอบน้ำ                      |
| A3M7                     | 482                                         | 2.50                          | 151.98                                       | 6.7               | ซิลานอล, อะมิโน และ<br>เมอร์แคปโต | ชอบน้ำ                         |
| A5M5                     | 426                                         | 2.60                          | 220.46                                       | 8.6               | ซิลานอล, อะมิโน และ<br>เมอร์แคปโต | ชอบน้ำ                         |
| A7M3                     | 200                                         | 3.58                          | 186.82                                       | 8.3               | ซิลานอล, อะมิโน และ<br>เมอร์แคปโต | ชอบน้ำ                         |
| PAC                      | 980                                         | 1.90                          | 276.00                                       | 9.5               | คาร์บอนิล, ฟีนิล<br>และอื่นๆ      | ไม่ชอบน้ำ                      |

#### 5.1.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาลอะซีติก

จลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกชนิดต่างๆ ได้แก่ กรดโมโนคลอโรอะซีติก (MCAA) กรดไดคลอโรอะซีติก (DCAA) กรดไตรคลอโรอะซีติก (TCAA) กรดโมโนโบรโมอะซีติก (MBAA) และกรดไดโบรโมอะซีติก (DBAA) โดยมีไฮพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ทำการทดลองแบบทีละเท โดยแปลงค่าเวลาที่ใช้ในการดูดซับตั้งแต่ 0 ถึง 48 ชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของกรดฮาลอะซีติกแต่ละชนิดเท่ากับ 100 µg/l และใช้ปริมาณสารตัวกลางดูดซับเท่ากับ 0.05 กรัม ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ เขย่าตัวอย่างที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบเท่ากับ 250 รอบ/นาที จนเข้าสู่สภาวะสมดุล ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5.8 พบว่า อัตราการดูดซับกรดฮาลอะซีติกแต่ละชนิดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาผ่านไปตั้งแต่ 0 ถึง 6 ชั่วโมง และเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 24 ชั่วโมง เมื่อดูดซับด้วย HMS ความเข้มข้นจะลดลงอย่างรวดเร็วกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอื่น แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ PAC พบว่า ความเข้มข้นของกรดฮาลอะซีติกแต่ละชนิดจะลดลงอย่างรวดเร็วกว่าการดูดซับด้วยมีไฮพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ซึ่งอาจเนื่องมาจากโครงสร้างของ PAC นั้น มีความซับซ้อนมากกว่ามีไฮพอร์สซิลิเกต



รูปที่ 5.8 จลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) A3M7 (f) A5M5 (g) A7M3 (h) PAC โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 5.8 (ต่อ) จลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกของ (a) HMS (b) Ti-HMS (c) A-HMS (d) M-HMS (e) A3M7 (f) A5M5 (g) A7M3 (h) PAC โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

การวิเคราะห์อัตราเร็วในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกชนิดต่างๆ ด้วยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ โดยใช้สมการปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งเทียม (Pseudo-First Order Equation) ของ Lagergren

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

และสมการปฏิกิริยาอันดับที่สองเทียม (Pseudo-Second Order Equation) ของ Lagergren

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

|       |       |   |                                                                        |
|-------|-------|---|------------------------------------------------------------------------|
| เมื่อ | $k_1$ | = | Lagergren rate constant ( $\text{h}^{-1}$ )                            |
|       | $k_2$ | = | Pseudo-second-order rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) |
|       | $q_e$ | = | ปริมาณของกรดฮาโลอะซีติกที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุล (mg/g)                |
|       | $q_t$ | = | ปริมาณของกรดฮาโลอะซีติกที่ถูกดูดซับที่เวลาต่างๆ (mg/g)                 |

ค่าตัวแปรต่างๆทางจลนพลศาสตร์ในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> ด้วยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.4 ถึง 5.8

จากตารางที่ 4.4 พบว่า A3M7 ดูดซับกรด MCAA ได้รวดเร็วที่สุด รองลงมาคือ A5M5, PAC, A7M3, Ti-HMS, A-HMS, HMS และ M-HMS ตามลำดับ แสดงว่า A3M7 จะดูดซับกรด MCAA ได้เร็วและเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วกว่าสารตัวกลางดูดซับอื่นๆ โดย A3M7 มีอัตราเร็วในการดูดซับ เท่ากับ 56.975 ไมโครกรัม/กรัม\*ชั่วโมง สามารถคำนวณได้จาก กำลังสองของปริมาณ MCAA ที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลจากการคำนวณคูณกับค่า  $k_2$  ซึ่งค่า  $k_2$  คำนวณจากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) พบว่า HMS มีค่า  $k_2$  น้อยที่สุดสามารถบอกได้ว่า HMS สามารถดูดซับกรด MCAA ได้ดีกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นเมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม คือ การดูดซับกรด MCAA เมื่อใช้ HMS เป็นสารตัวกลางดูดซับใช้ในปริมาณน้อย แต่สามารถดูดซับกรด MCAA ได้ในปริมาณมาก

ตารางที่ 5.4 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCAA) โดย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC

| สาร<br>ตัวกลาง<br>ดูดซับ | Pseudo - First<br>Order |                              | Pseudo –<br>Second Order |                                                  | ปริมาณของ<br>MCAAที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การคำนวณ<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | ปริมาณ<br>ของMCAA<br>ที่ถูกดูดซับ<br>ที่สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การทดลอง<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | อัตราเร็ว<br>ในการ<br>ดูดซับ<br>( $\mu\text{g/g}\cdot\text{h}$ ) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                          | $R^2$                   | $k_1$<br>( $\text{h}^{-1}$ ) | $R^2$                    | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{h}$ ) |                                                                                              |                                                                                              |                                                                  |
| HMS                      | 0.984                   | 0.190                        | 0.959                    | 0.006                                            | 48.077                                                                                       | 40.261                                                                                       | 13.868                                                           |
| Ti-HMS                   | 0.980                   | 0.385                        | 0.995                    | 0.014                                            | 39.682                                                                                       | 35.142                                                                                       | 22.045                                                           |
| A-HMS                    | 0.945                   | 0.168                        | 0.989                    | 0.007                                            | 46.296                                                                                       | 42.059                                                                                       | 15.003                                                           |
| M-HMS                    | 0.893                   | 0.198                        | 0.838                    | 0.015                                            | 30.211                                                                                       | 30.304                                                                                       | 13.690                                                           |
| A3M7                     | 0.862                   | 0.166                        | 0.972                    | 0.071                                            | 28.328                                                                                       | 39.712                                                                                       | 56.975                                                           |
| A5M5                     | 0.931                   | 0.153                        | 0.952                    | 0.033                                            | 37.453                                                                                       | 42.916                                                                                       | 46.290                                                           |
| A7M3                     | 0.967                   | 0.189                        | 0.992                    | 0.034                                            | 30.864                                                                                       | 31.372                                                                                       | 32.388                                                           |
| PAC                      | 0.879                   | 0.163                        | 0.998                    | 0.026                                            | 38.023                                                                                       | 36.875                                                                                       | 37.589                                                           |



ตารางที่ 5.5 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA) โดย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC

| สาร<br>ตัวกลาง<br>ดูดซับ | Pseudo - First<br>Order |                              | Pseudo –<br>Second Order |                                                  | ปริมาณของ<br>DCAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การคำนวณ<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | ปริมาณของ<br>DCAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การทดลอง<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | อัตราเร็ว<br>ในการ<br>ดูดซับ<br>( $\mu\text{g/g}\cdot\text{h}$ ) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                          | $R^2$                   | $k_1$<br>( $\text{h}^{-1}$ ) | $R^2$                    | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{h}$ ) |                                                                                               |                                                                                               |                                                                  |
| HMS                      | 0.723                   | 0.159                        | 0.986                    | 0.073                                            | 12.438                                                                                        | 12.141                                                                                        | 11.293                                                           |
| Ti-HMS                   | 0.986                   | 0.756                        | 0.989                    | 0.069                                            | 14.492                                                                                        | 14.284                                                                                        | 14.492                                                           |
| A-HMS                    | 0.874                   | 1.649                        | 1.000                    | 0.523                                            | 5.924                                                                                         | 5.801                                                                                         | 18.354                                                           |
| M-HMS                    | 0.982                   | 0.596                        | 0.996                    | 0.210                                            | 8.418                                                                                         | 7.692                                                                                         | 14.881                                                           |
| A3M7                     | 0.657                   | 0.102                        | 0.991                    | 0.332                                            | 10.741                                                                                        | 10.357                                                                                        | 38.303                                                           |
| A5M5                     | 0.674                   | 0.095                        | 0.995                    | 0.612                                            | 6.423                                                                                         | 7.139                                                                                         | 25.248                                                           |
| A7M3                     | 0.454                   | 0.180                        | 0.965                    | 0.133                                            | 11.682                                                                                        | 8.415                                                                                         | 18.150                                                           |
| PAC                      | 0.721                   | 1.997                        | 1.000                    | 0.094                                            | 38.760                                                                                        | 38.605                                                                                        | 141.220                                                          |

ส่วนการดูดซับกรด DCAA แสดงผลดังตารางที่ 5.5 พบว่า PAC ดูดซับกรด DCAA ได้รวดเร็วที่สุด โดยมีอัตราเร็วในการดูดซับเท่ากับ 141.220 ไมโครกรัม/กรัม\*ชั่วโมง รองลงมาคือ A3M7, A5M5, A-HMS, A7M3, M-HMS, Ti-HMS และ HMS ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PAC สามารถดูดซับกรด DCAA ได้อย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ สามารถคำนวณหาค่า  $k_2$  จากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) พบว่า Ti-HMS มีค่า  $k_2$  น้อยที่สุด เท่ากับ 0.069 กรัม/ไมโครกรัม\*ชั่วโมง จะบอกได้ว่า Ti-HMS สามารถดูดซับกรด DCAA ได้มากกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่น เมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม แต่อัตราการดูดซับจะเกิดช้ากว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่น

ตารางที่ 5.6 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA) โดย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC

| สาร<br>ตัวกลาง<br>ดูดซับ | Pseudo - First<br>Order |                              | Pseudo –<br>Second Order |                                                  | ปริมาณของ<br>TCAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การคำนวณ<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | ปริมาณของ<br>TCAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การทดลอง<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | อัตราเร็ว<br>ในการ<br>ดูดซับ<br>( $\mu\text{g/g}\cdot\text{h}$ ) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                          | $R^2$                   | $k_1$<br>( $\text{h}^{-1}$ ) | $R^2$                    | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{h}$ ) |                                                                                               |                                                                                               |                                                                  |
| HMS                      | 0.856                   | 0.213                        | 0.969                    | 0.051                                            | 24.630                                                                                        | 30.682                                                                                        | 30.938                                                           |
| Ti-HMS                   | 0.924                   | 0.097                        | 0.905                    | 0.030                                            | 14.045                                                                                        | 15.502                                                                                        | 5.917                                                            |
| A-HMS                    | 0.942                   | 0.120                        | 0.443                    | 0.002                                            | 26.041                                                                                        | 17.346                                                                                        | 1.356                                                            |
| M-HMS                    | 0.961                   | 0.138                        | 0.994                    | 0.024                                            | 30.769                                                                                        | 31.283                                                                                        | 22.721                                                           |
| A3M7                     | 0.886                   | 0.261                        | 0.987                    | 0.109                                            | 25.906                                                                                        | 29.882                                                                                        | 73.152                                                           |
| A5M5                     | 0.819                   | 0.196                        | 0.989                    | 0.022                                            | 27.472                                                                                        | 23.543                                                                                        | 16.603                                                           |
| A7M3                     | 0.933                   | 0.176                        | 0.983                    | 0.017                                            | 26.315                                                                                        | 22.137                                                                                        | 11.803                                                           |
| PAC                      | 0.676                   | 0.137                        | 0.998                    | 0.103                                            | 31.250                                                                                        | 31.274                                                                                        | 100.586                                                          |

จากข้อมูลในตารางที่ 5.6 แสดงค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรด TCAA พบว่า PAC ดูดซับกรด TCAA ได้เร็วที่สุด โดยมีอัตราเร็วในการดูดซับเท่ากับ 100.586 ไมโครกรัม/กรัม\*ชั่วโมง รองลงมาคือ A3M7, HMS, M-HMS, A5M5, A7M3, Ti-HMS และ A-HMS ตามลำดับ สามารถบอกได้ว่า PAC จะดูดซับกรด TCAA และเข้าสู่สภาวะสมดุลได้อย่างรวดเร็วกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ อีกทั้งยังสามารถคำนวณหาค่า  $k_2$  จากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) พบว่า A-HMS มีค่า  $k_2$  น้อยที่สุด ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับกรด TCAA โดยใช้ A-HMS เป็นสารตัวกลางดูดซับนั้น การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นเมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม คือ A-HMS จะดูดซับกรด TCAA ได้ดีที่สุดเนื่องจากใช้สารตัวกลางดูดซับในปริมาณน้อย แต่สามารถดูดซับกรด TCAA ได้ในปริมาณมาก

ตารางที่ 5.7 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดโมโนโบรโมอะซิติก (MBAA) โดย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC

| สาร<br>ตัวกลาง<br>ดูดซับ | Pseudo - First<br>Order |                              | Pseudo –<br>Second Order |                                                  | ปริมาณของ<br>MBAAที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การคำนวณ<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | ปริมาณของ<br>MBAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การทดลอง<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | อัตราเร็ว<br>ในการ<br>ดูดซับ<br>( $\mu\text{g/g}\cdot\text{h}$ ) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                          | $R^2$                   | $k_1$<br>( $\text{h}^{-1}$ ) | $R^2$                    | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{h}$ ) |                                                                                              |                                                                                               |                                                                  |
| HMS                      | 0.921                   | 0.095                        | 0.973                    | 0.013                                            | 29.762                                                                                       | 31.353                                                                                        | 11.515                                                           |
| Ti-HMS                   | 0.973                   | 0.136                        | 0.976                    | 0.010                                            | 23.866                                                                                       | 20.984                                                                                        | 5.696                                                            |
| A-HMS                    | 0.965                   | 0.098                        | 0.964                    | 0.009                                            | 29.850                                                                                       | 30.621                                                                                        | 8.019                                                            |
| M-HMS                    | 0.849                   | 0.225                        | 0.965                    | 0.013                                            | 36.232                                                                                       | 35.610                                                                                        | 17.066                                                           |
| A3M7                     | 0.886                   | 0.087                        | 0.893                    | 0.018                                            | 22.472                                                                                       | 27.558                                                                                        | 9.090                                                            |
| A5M5                     | 0.955                   | 0.164                        | 0.986                    | 0.007                                            | 36.101                                                                                       | 32.679                                                                                        | 9.123                                                            |
| A7M3                     | 0.916                   | 0.149                        | 0.967                    | 0.019                                            | 32.051                                                                                       | 31.826                                                                                        | 19.518                                                           |
| PAC                      | 0.973                   | 1.234                        | 0.999                    | 0.040                                            | 33.333                                                                                       | 32.467                                                                                        | 44.443                                                           |

สำหรับการดูดซับกรด MBAA แสดงผลดังตารางที่ 5.7 พบว่า PAC สามารถดูดซับกรด MBAA ได้รวดเร็วที่สุด โดยมีอัตราเร็วในการดูดซับเท่ากับ 44.443 ไมโครกรัม/กรัม\*ชั่วโมง รองลงมาคือ A7M3, M-HMS, HMS, A5M5, A3M7, A-HMS และ Ti-HMS ตามลำดับ จึงบ่งชี้ได้ว่า PAC จะดูดซับกรด MBAA ได้อย่างรวดเร็ว และเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ และยังสามารถคำนวณหา  $k_2$  จากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) พบว่า A-HMS มีค่า  $k_2$  น้อยที่สุด เท่ากับ 0.009 กรัม/ไมโครกรัม\*ชั่วโมง บ่งชี้ได้ว่า A-HMS จะดูดซับกรด MBAA ได้ดีกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นเมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม เพราะใช้ปริมาณสารตัวกลางดูดซับน้อย แต่สามารถดูดซับกรด MBAA ได้มาก

ตารางที่ 5.8 ค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดไดโบรโมอะซิติก (DBAA) โดย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC

| สาร<br>ตัวกลาง<br>ดูดซับ | Pseudo - First<br>Order |                              | Pseudo –<br>Second Order |                                                  | ปริมาณของ<br>DBAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การคำนวณ<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | ปริมาณของ<br>DBAA ที่ถูก<br>ดูดซับที่<br>สภาวะ<br>สมดุลจาก<br>การทดลอง<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | อัตราเร็ว<br>ในการ<br>ดูดซับ<br>( $\mu\text{g/g}\cdot\text{h}$ ) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                          | $R^2$                   | $k_1$<br>( $\text{h}^{-1}$ ) | $R^2$                    | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{h}$ ) |                                                                                               |                                                                                               |                                                                  |
| HMS                      | 0.895                   | 0.133                        | 0.876                    | 0.024                                            | 21.598                                                                                        | 21.477                                                                                        | 11.195                                                           |
| Ti-HMS                   | 0.975                   | 0.227                        | 0.994                    | 0.017                                            | 14.306                                                                                        | 12.438                                                                                        | 3.479                                                            |
| A-HMS                    | 0.889                   | 0.099                        | 0.993                    | 0.007                                            | 28.818                                                                                        | 25.075                                                                                        | 5.813                                                            |
| M-HMS                    | 0.772                   | 0.179                        | 0.908                    | 0.004                                            | 22.780                                                                                        | 17.278                                                                                        | 2.075                                                            |
| A3M7                     | 0.787                   | 0.100                        | 0.622                    | 0.001                                            | 29.070                                                                                        | 18.406                                                                                        | 0.845                                                            |
| A5M5                     | 0.981                   | 0.152                        | 0.709                    | 0.003                                            | 26.041                                                                                        | 14.521                                                                                        | 2.034                                                            |
| A7M3                     | 0.545                   | 0.052                        | 0.955                    | 0.007                                            | 23.923                                                                                        | 21.049                                                                                        | 4.006                                                            |
| PAC                      | 0.849                   | 0.202                        | 0.997                    | 0.016                                            | 29.850                                                                                        | 27.930                                                                                        | 14.256                                                           |

จากตารางที่ 5.8 แสดงค่าตัวแปรจลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรด DBAA พบว่า PAC ดูดซับกรด DBAA ได้เร็วที่สุด โดยมีอัตราเร็วในการดูดซับเท่ากับ 14.256 ไมโครกรัม/กรัม\* ชั่วโมง รองลงมาคือ HMS, A-HMS, A7M3, Ti-HMS, M-HMS, A5M5, และ A3M7 ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่า PAC สามารถดูดซับกรด DBAA ได้อย่างรวดเร็ว และเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นๆ และในการคำนวณหาค่า  $k_2$  จากสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) พบว่า A3M7 มีค่า  $k_2$  น้อยที่สุด อาจบอกได้ว่า A3M7 จะดูดซับกรด DBAA ได้ดีกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นเมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับ 1 กรัม เพราะปริมาณใช้สารตัวกลางดูดซับน้อยแต่สามารถดูดซับกรด DBAA ได้มาก แม้จะมีอัตราเร็วในการดูดซับต่ำก็ตาม

จากตารางที่ 5.4 ถึง 5.8 สามารถอธิบายอัตราเร็วในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ของ มีโซพอร์สซิลิเกตแต่ละชนิดได้ ดังนี้ PAC สามารถดูดซับกรด DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA ได้รวดเร็วและสามารถเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วกว่าสารตัวกลางดูดซับชนิดอื่น ส่วนกรด MCAA นั้น พบว่า A3M7 มีอัตราเร็วในการดูดซับสูงที่สุด A3M7 และ PAC สามารถดูดซับกรด DCAA ได้เร็วที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบค่า  $k_2$  จะพบว่าแม้สารตัวกลางดูดซับบางชนิด เช่น A-HMS จะมีอัตราเร็วในการดูดซับกรด TCAA และ MBAA ต่ำ แต่ก็มีค่า  $k_2$  น้อย ซึ่งหมายถึงในการดูดซับกรด TCAA และ MBAA จะใช้ปริมาณของ A-HMS น้อยแต่สามารถดูดซับกรด TCAA และ MBAA ได้มาก เช่นเดียวกับการดูดซับกรด DCAA ด้วย Ti-HMS ซึ่ง Ti-HMS มีค่า  $k_2$  น้อย แต่อัตราในการดูดซับต่ำเช่นกัน ดังนั้นจึงบอกได้ว่า PAC สามารถดูดซับกรดฮาโลอะซิติกทุกชนิดได้รวดเร็วที่สุด ยกเว้น MCAA ที่ A3M7 สามารถดูดซับได้รวดเร็วกว่า แต่เมื่อเปรียบเทียบปริมาณสารตัวกลางที่ใช้ในการดูดซับเท่ากันแล้ว เมื่อการดูดซับมีค่า  $k_2$  น้อยที่สุด จะบอกได้ว่าการดูดซับนั้นใช้สารตัวกลางดูดซับปริมาณน้อยแต่สามารถดูดซับมลสารได้มาก HMS จึงดูดซับกรด MCAA ได้ดีที่สุด ส่วน Ti-HMS ก็สามารถดูดซับกรด DCAA ได้ดีที่สุด และ A3M7 จะดูดซับกรด DBAA ได้ดีที่สุด เช่นเดียวกับที่ A-HMS สามารถดูดซับกรด TCAA และ MBAA ได้ดีที่สุด เมื่อดูจากค่า  $k_2$

จากการคำนวณหาค่าตัวแปรทางจลพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก 5 ชนิด พบว่า จลนพลศาสตร์ของการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกทั้ง 5 ชนิด เป็นไปตามสมการปฏิกิริยาอันดับสองเทียม (Pseudo-Second Order) เนื่องจากจะเห็นได้ว่า เมื่อใช้สมการปฏิกิริยาอันดับ 2 เทียมในการคำนวณแล้ว ค่าปริมาณของกรดฮาโลอะซิติกที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลจากการทดลองจริง มีค่าใกล้เคียงกับค่าปริมาณของกรดฮาโลอะซิติกที่ถูกดูดซับที่สภาวะสมดุลที่ได้จากการคำนวณ จึงอาจอธิบายพฤติกรรมในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของมีโซพอร์สซิลิเกต ได้ว่า

1. การดูดซับขึ้นอยู่กับ ปริมาณของกรดฮาโลอะซิติกที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกต
2. พลังงานในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกในระบบนั้น ขึ้นอยู่กับพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกต
3. การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงต้นของการดูดซับ และเมื่อเวลาผ่านไปการดูดซับจะเกิดขึ้นช้าลง

### 5.1.3 การศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

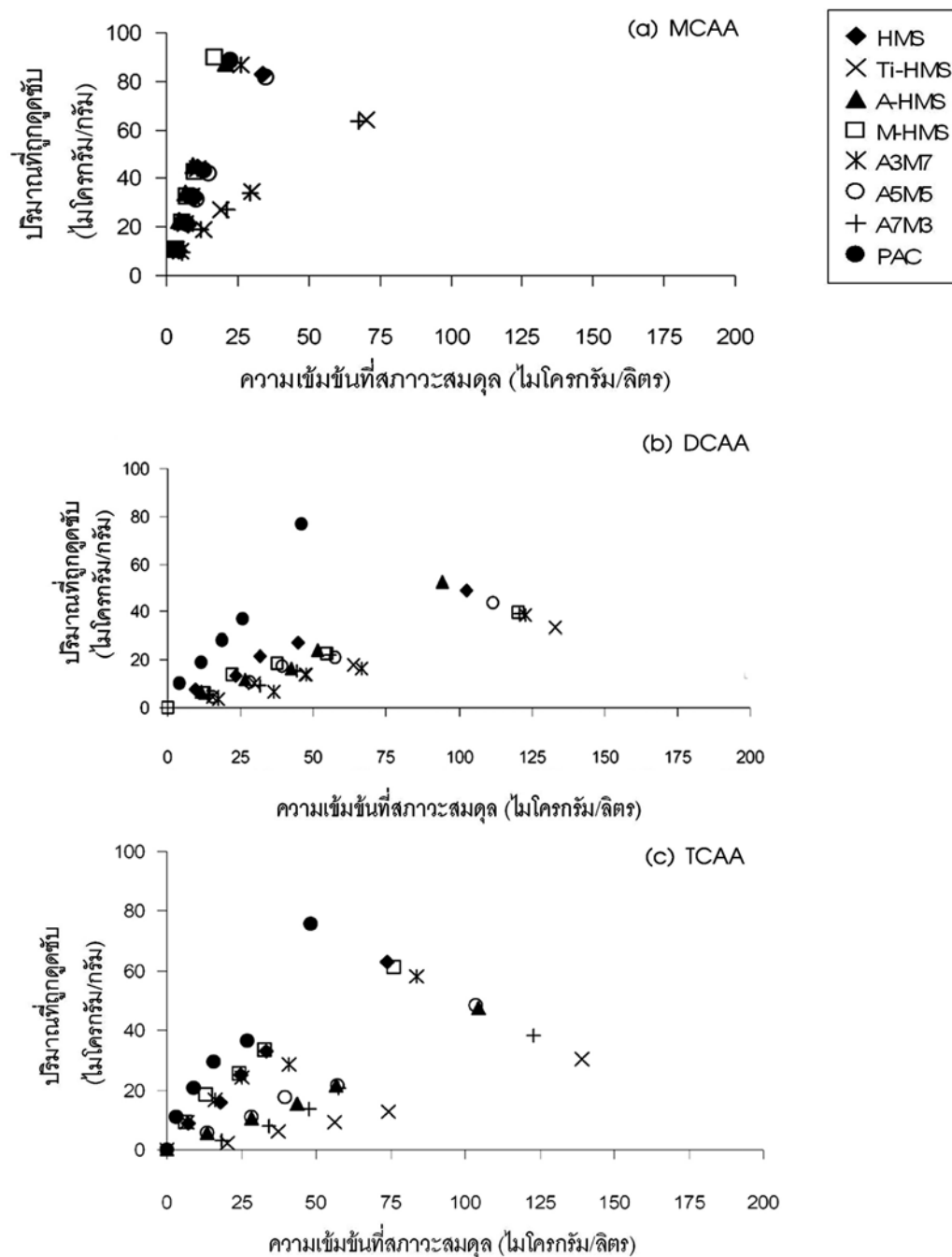
ในการศึกษาไอโซเทอร์ม จะทำการศึกษาความสามารถการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกชนิดต่างๆด้วยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ เปรียบเทียบกับ ความสามารถในการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดผง จากการศึกษาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ จะนำผลที่วิเคราะห์ได้มาอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกด้วย

#### 5.1.3.1 ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

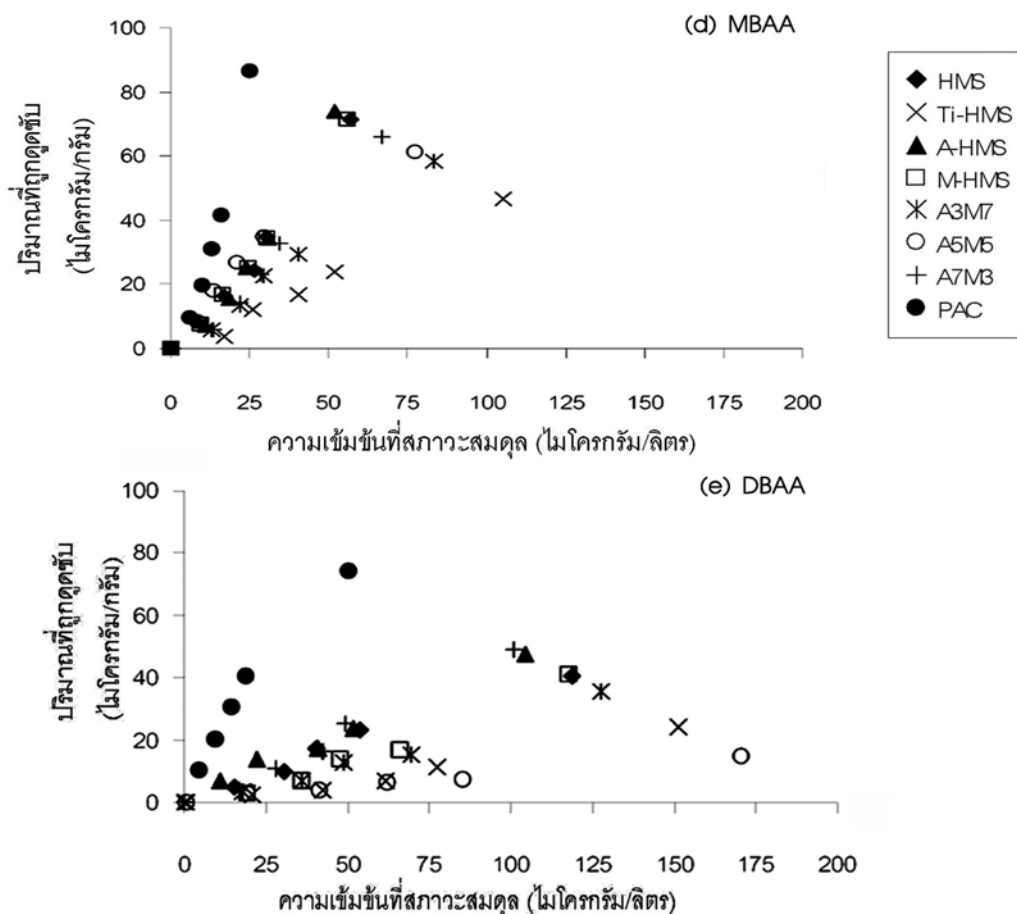
ในการทดลองเพื่อศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกชนิดต่างๆ ทำการควบคุมพีเอชให้อยู่ในช่วง 6.0 - 7.5 กรดฮาโลอะซีติกทั้ง 5 ชนิด ( $\text{HAA}_5$ ) ซึ่งมีค่า  $\text{pK}_a$  อยู่ในช่วง 0.66 - 2.10 จึงบอกได้ว่า  $\text{HAA}_5$  นั้นจะสามารถแตกตัวได้เกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ จากการทดลองพบว่า  $\text{HAA}_5$  ถูกดูดซับได้ด้วยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆได้ จากรูปที่ 5.9 พบว่า การดูดซับกรด MCAA นั้น M-HMS สามารถดูดซับได้ดีที่สุด รองลงมาคือ A-HMS, PAC, A3M7, HMS, A5M5, A7M3 และ Ti-HMS ส่วนการดูดซับกรด DCAA ความสามารถในการดูดซับของ PAC สูงที่สุด ตามด้วย A-HMS, HMS, A5M5, M-HMS, A7M3, A3M7 และ Ti-HMS ตามลำดับ สำหรับกรด TCAA จะถูกดูดซับด้วย PAC ได้ดีที่สุดเช่นกัน และถูกดูดซับได้ด้วย HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A-HMS, A7M3 และ Ti-HMS ตามลำดับ ในส่วนของการดูดซับกรด MBAA จะถูกดูดซับได้ด้วย PAC มากที่สุด และ A-HMS, M-HMS, HMS, A7M3, A5M5, A3M7 และ Ti-HMS ตามลำดับ สุดท้ายคือการดูดซับกรด DBAA นั้น PAC ยังคงมีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุด และถูกดูดซับได้ด้วย A7M3, A-HMS, M-HMS, HMS, A3M7, Ti-HMS และ A5M5 ตามลำดับ

จากผลการทดลองดังกล่าว สามารถบอกได้ว่า มีโซพอร์สซิลิเกตที่ทำการต่อติดหมู่ฟังก์ชันจะมีความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ได้ดีขึ้น โดยในกลุ่มของกรดคลอโรอะซีติกซึ่งได้แก่ MCAA จะถูกดูดซับได้ดีด้วย M-HMS ส่วนการดูดซับกรด DCAA พบว่า A-HMS สามารถดูดซับกรด DCAA ได้มากกว่า ซึ่งมีโซพอร์สซิลิเกตทั้งสองชนิดเป็นมีโซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการต่อติดหมู่เมอร์แคปโตและหมู่อะมิโน ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับได้

โดยการต่อติดหมู่เมอร์แคปโตทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของ M-HMS มีสูงขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับกรด MCAA มีเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ MCAA



รูปที่ 5.9 ความสามารถในการดูดซับ (a) MCAA (b) DCAA (c) TCAA (d) MBAA (e) DBAA ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



รูปที่ 5.9 (ต่อ) ความสามารถในการดูดซับ (a) MCAA (b) DCAA (c) TCAA (d) MBAA (e) DBAA ของตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

ในขณะที่ HMS และ Ti-HMS ซึ่งทั้งสองชนิดต่างก็มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเช่นกัน กลับดูดซับ MCAA ได้น้อยกว่า M-HMS โดยเฉพาะ Ti-HMS ซึ่งดูดซับกรดฮาโลอะซิติกได้น้อยแทบทุกชนิด แต่อย่างไรก็ตาม HMS ยังคงดูดซับ TCAA ได้สูง แสดงให้เห็นว่าอาจมีปัจจัยอื่นร่วมด้วยที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกนอกจากพื้นที่ผิวจำเพาะ

จากรูปที่ 5.9 จะเห็นว่า A-HMS สามารถดูดซับกรด DCAA ได้มาก และดูดซับ MCAA ได้ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ในกลุ่มของกรดโบโรโมอะซิติก ซึ่งได้แก่ MBAA และ DBAA พบว่า A-HMS ยังดูดซับกรด MBAA ได้สูงเช่นกัน ซึ่งจากปรากฏการณ์ดังกล่าว อาจเป็นผลเนื่องมาจากประจุบวกที่อยู่บนพื้นผิวของ A-HMS จะดึงดูดกับประจุลบของกรด DCAA ด้วยแรงทางไฟฟ้า ในกรณีนี้อาจกล่าวได้ว่า ประจุบนพื้นผิวเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเช่นกัน



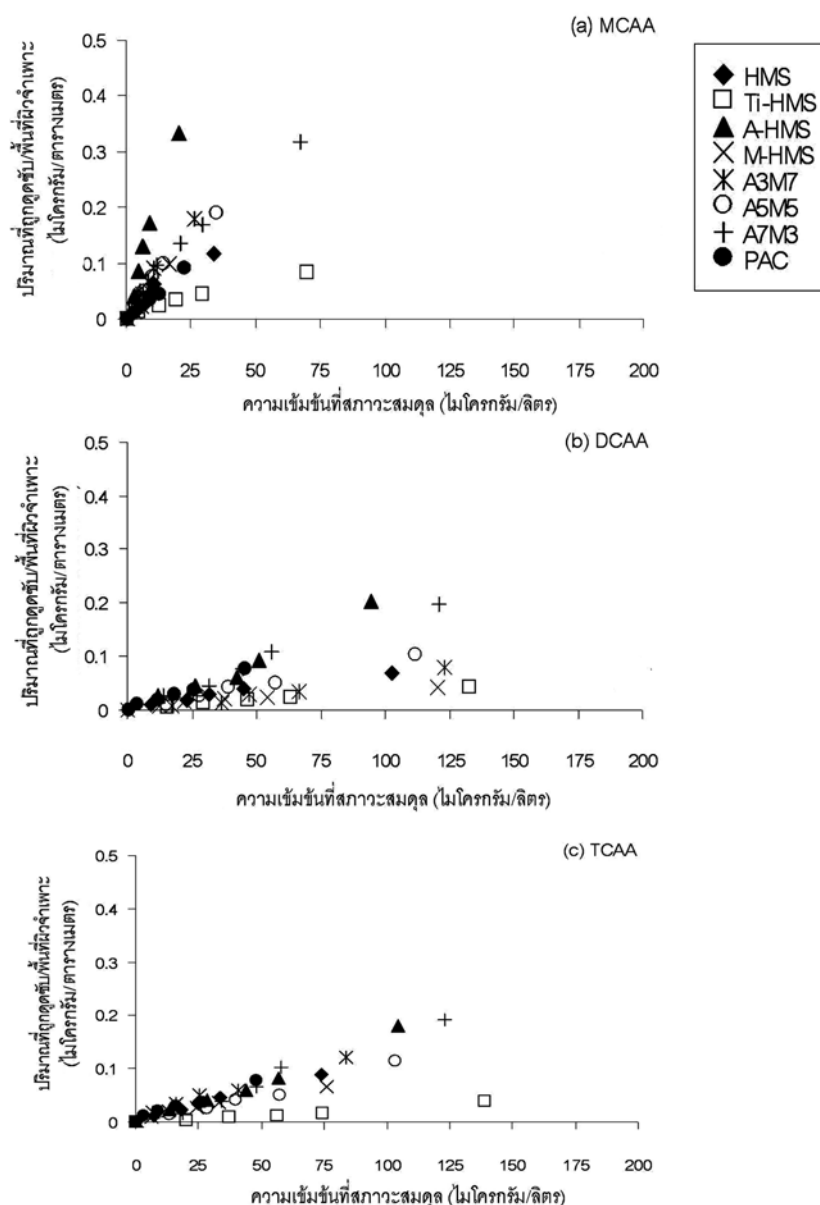
นอกจากนี้ A-HMS ยังดูดซับกรด MCAA ได้ค่อนข้างสูงอีกด้วย แสดงให้เห็นว่าประจุบวกบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

ส่วนการดูดซับกรด TCAA พบว่า HMS สามารถดูดซับกรด TCAA ได้ดีที่สุด ซึ่งใกล้เคียงกับ M-HMS ที่ดูดซับกรด TCAA ได้สูงเช่นกันนั้น อาจเป็นเพราะหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของ HMS หมู่ซิลานอลทำให้ความสามารถในการดูดซับสูง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจน นอกจากนี้ความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำที่แตกต่างกันของมีโซพอร์สซิลิเกตแต่ละชนิด ยังมีผลต่อความสามารถในการดูดซับอีกด้วย โดย HMS และ A-HMS มีสมบัติความชอบน้ำจึงอาจเป็นปัจจัยที่ส่งเสริมให้มีความสามารถในการดูดซับสูง ส่วน M-HMS ซึ่งมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ แต่กลับสามารถดูดซับ MCAA และ TCAA ได้สูง นั้นอาจเนื่องมาจากปัจจัยทางกายภาพซึ่งก็คือ พื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า

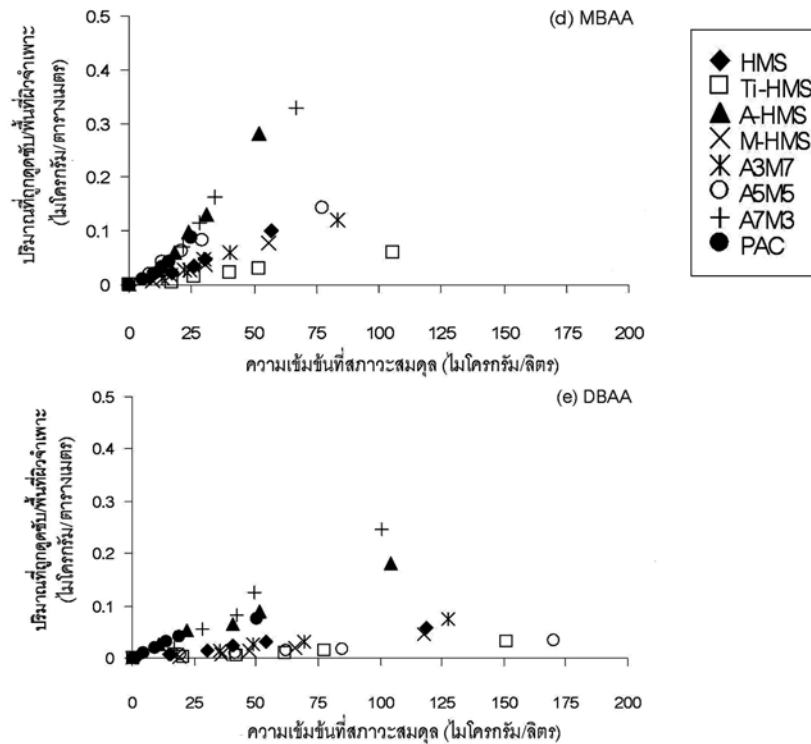
ในกรณีของการปรับปรุงพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน 2 ชนิด พบว่า สัดส่วนที่ต่างกันของหมู่ฟังก์ชันทั้ง 2 ชนิดที่ต่อติดบนมีโซพอร์สซิลิเกตนั้น มีความสัมพันธ์ต่อความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  โดย A3M7 สามารถดูดซับกรด MCAA และ TCAA ได้สูง รองลงมาคือ A5M5 และ A7M3 ตามลำดับ สัมพันธ์กับ M-HMS ที่มีความสามารถในการดูดซับกรด MCAA และ TCAA ได้สูงเช่นกัน แสดงให้เห็นว่า สัดส่วนของเมอร์แคปโตอีนิงมากจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับกรด MCAA และ TCAA ในขณะที่ A7M3 สามารถดูดซับกรด DCAA, MBAA และ DBAA ได้สูง แต่ไม่มีความสัมพันธ์ในเชิงสัดส่วนที่แตกต่างกัน แต่อาจบอกได้ว่า ความสามารถในการดูดซับกรด DCAA, MBAA และ DBAA ของ A7M3 นั้นมีผลมาจากประจุบนพื้นผิวและสมบัติความชอบน้ำ

อย่างไรก็ตาม หากเมื่อพิจารณาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  ทั้งหลายที่กล่าวมาแล้วร่วมกัน จะพบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะอาจไม่ใช่ปัจจัยหลักแต่เพียงอย่างเดียว เนื่องจาก HMS และ Ti-HMS ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเช่นกัน กลับมีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำกว่า โดยเฉพาะ Ti-HMS จึงทำการเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ดังแสดงในรูปที่ 5.10 พบว่า ความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะของ A-HMS มีความสามารถสูงสุด รองลงมา คือ A7M3 และจะเห็นว่าสัดส่วนที่ต่างกันของหมู่ฟังก์ชัน 2 ชนิดที่ต่อติดบนมีโซพอร์สซิลิเกตนั้นมีความสัมพันธ์ต่อความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  โดย A7M3 มีความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า A5M5 หรือ A3M7 ซึ่งเป็นผลมาจากการประจุบวกจากการต่อติดหมู่อะมิโนบนพื้นผิวที่มากกว่า A5M5 และ A3M7 จึงอาจบ่งชี้ได้ว่าการเพิ่มหมู่อะมิโนหรือหมู่เมอร์แคปโตมีผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ

HAA<sub>5</sub> โดยหมู่อะมิโนจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> แต่การต่อติดหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ อาจทำให้โครงสร้างผลึกของมีโซพอร์สซิลิเกตถูกทำลายส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> ลดลง ส่วน Ti-HMS แม้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงหรือมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิว แต่ความสามารถในการดูดซับยังคงมีต่ำกว่ามีโซพอร์สซิลิเกตชนิดอื่นๆ จึงอาจบ่งชี้ได้ว่าความสามารถในการดูดซับของ HAA<sub>5</sub> เป็นผลมาจากประจุบนพื้นผิวจากการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ หรือสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของมีโซพอร์สซิลิเกต



**รูปที่ 5.10** ความสามารถของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ในการดูดซับ (a) MCAA (b) DCAA (c) TCAA (d) MBAA (e) DBAA ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

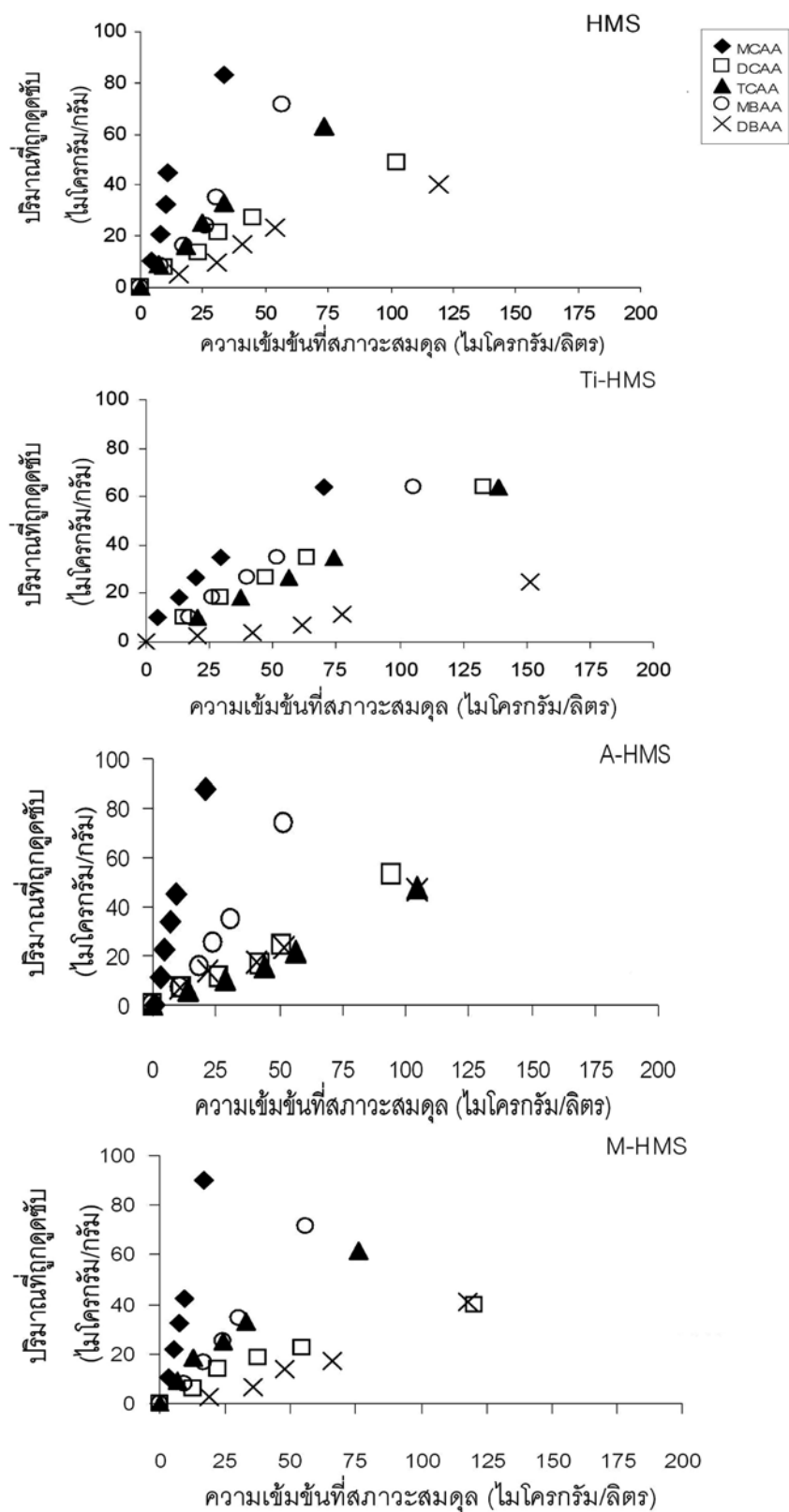


รูปที่ 5.10 (ต่อ) ความสามารถของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆในการดูดซับ (a) MCAA (b) DCAA (c) TCAA (d) MBAA (e) DBAA ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

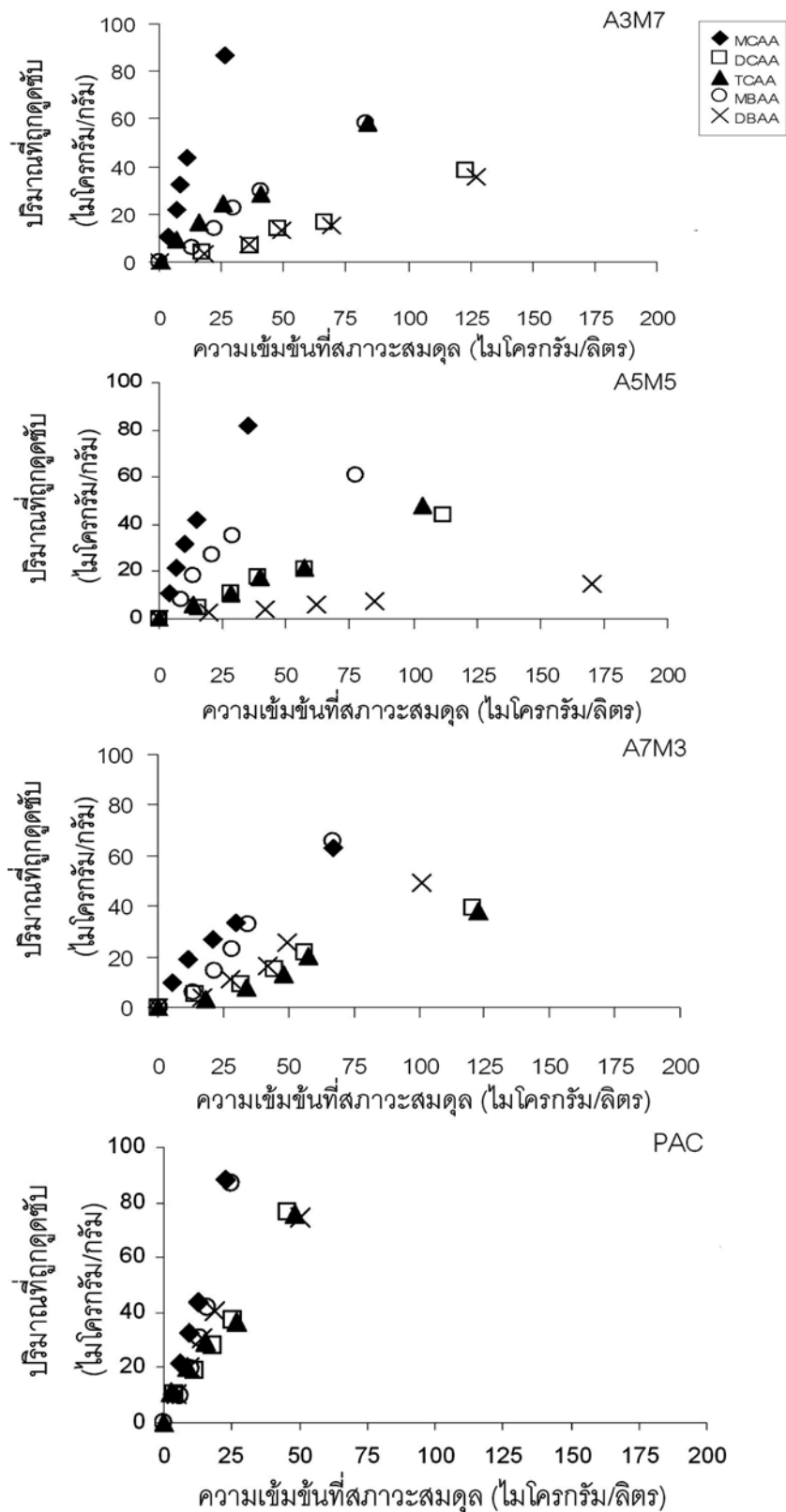
อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ PAC แล้ว ยังคงพบว่า PAC สามารถดูดซับ DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA ได้ดีกว่า มีเพียง MCAA ที่ PAC มีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่า M-HMS และ A-HMS

#### 4.3.2 ผลของโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกต่อความสามารถในการดูดซับ

จากการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ และถ่านกัมมันต์ชนิดผง โดยพิจารณาจากความแตกต่างของโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกทั้ง 5 ชนิด แสดงผลดังรูปที่ 4.11



**รูปที่ 4.11** เปรียบเทียบผลของโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกต่อความสามารถในการดูดซับของมีโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ และ PAC โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.11 (ต่อ) เปรียบเทียบผลของโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกต่อความสามารถในการดูดซับของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ และ PAC โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

จากการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชัน

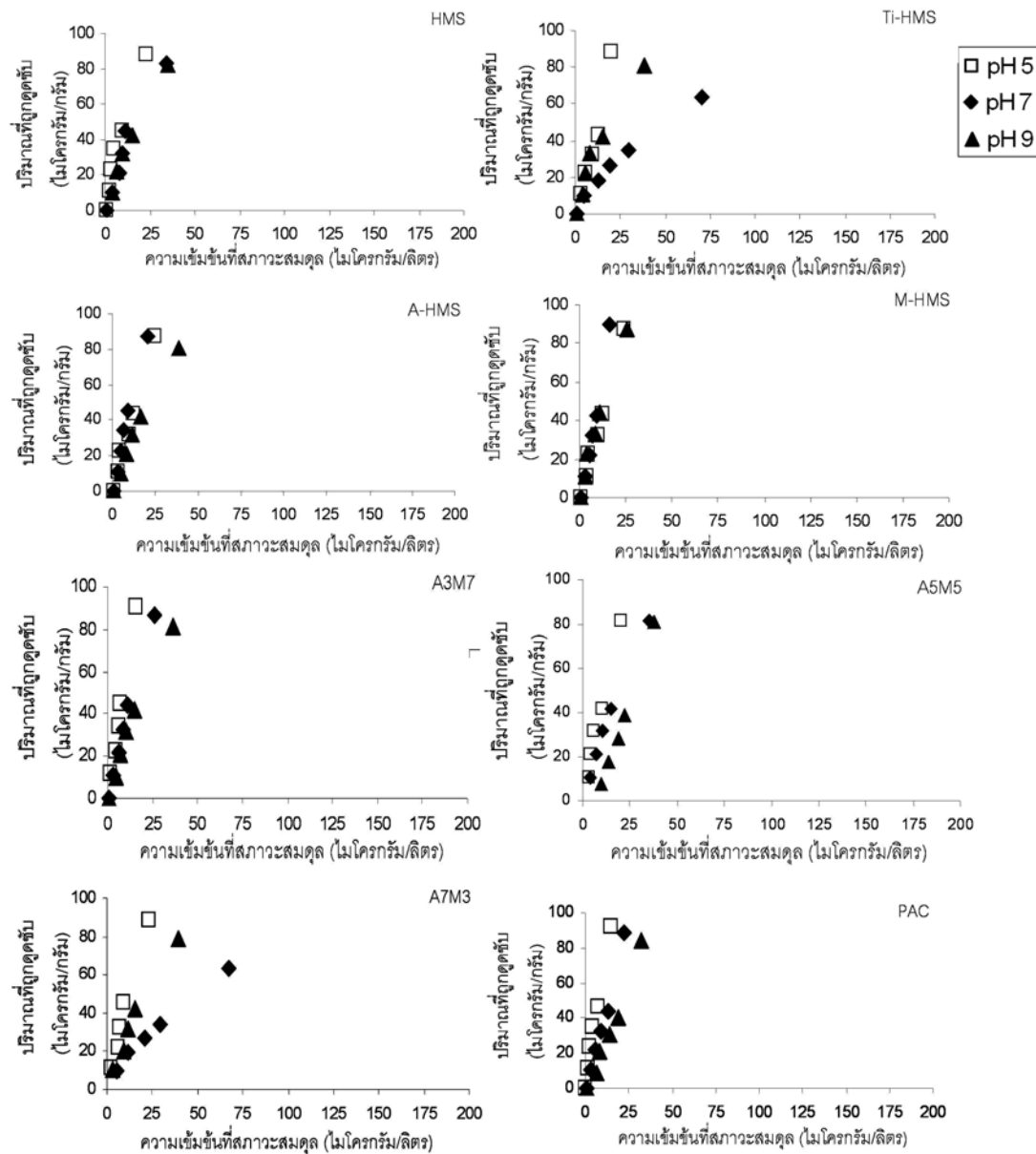
ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับกรด

ฮาโลอะซิติกชนิดต่างๆ พบว่า ความสามารถในการดูดซับอาจมีปัจจัยอื่นที่เกี่ยวข้องทำให้ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ของมีโซพอร์สซิกเกตแต่ละชนิดแตกต่างกันไป ปัจจัยที่อาจส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ คือ ความแตกต่างของโครงสร้างของ HAA<sub>5</sub> ที่แตกต่างกัน ซึ่งชนิดของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของ HAA<sub>5</sub> และจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนที่ไม่เท่ากัน ซึ่งจากปัจจัยดังกล่าว จึงนำไปสู่การศึกษาผลของความแตกต่างของโครงสร้างของ HAA<sub>5</sub> จากการทดลองพบว่า HMS มีความสามารถในการดูดซับกรด MCAA สูงสุด รองลงมาคือ MBAA, TCAA, DCAA และ DBAA ตามลำดับ ส่วน Ti-HMS จะดูดซับกรด MCAA ได้สูงสุด ตามด้วย กรด MBAA, DCAA, TCAA และ DBAA ตามลำดับ เมื่อใช้ A-HMS เป็นสารตัวกลางดูดซับ พบว่า กรด MCAA จะถูกดูดซับมากที่สุด รองลงมา คือ MBAA, DCAA, TCAA และ DBAA ตามลำดับ ส่วน M-HMS จะดูดซับกรด MCAA ได้มากที่สุด รองลงมาคือ MBAA, TCAA, DCAA และ DBAA ตามลำดับ และสำหรับ A3M7 และ A5M5 มีความสามารถในการดูดซับ MCAA สูงสุด ตามด้วย MBAA, TCAA, DCAA และ DBAA ตามลำดับ ส่วน A7M3 สามารถดูดซับ MCAA ได้มากที่สุด ตามด้วย MBAA, DBAA, DCAA และ TCAA สุดท้ายคือ PAC มีความสามารถดูดซับ MCAA ได้สูงสุดเช่นกัน รองลงมา คือ MBAA, DCAA, TCAA และ DBAA ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าว สามารถอธิบายได้ว่า จำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติก มีผลต่อความสามารถในการดูดซับเนื่องจากจะเห็นได้ว่าทั้ง MCAA และ MBAA ที่มีอะตอมของธาตุฮาโลเจนเพียง 1 อะตอม สามารถถูกดูดซับได้สูงโดยตัวกลางดูดซับทุกชนิด และถูกดูดซับได้ดีกว่ากรดฮาโลอะซิติกที่มีธาตุฮาโลเจนในโมเลกุล 2 หรือ 3 อะตอม และเมื่อเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างคลอรีนและโบรมีน พบว่า กลุ่มของคลอโรอะซิติกจะถูกดูดซับได้ดีกว่า อาจเนื่องมาจากขนาดของโบรมีนที่ใหญ่กว่า และมีมวลโมเลกุลสูงกว่า ทำให้โครงสร้างของโมเลกุลมีความเกะกะมากกว่าจึงถูกดูดซับได้น้อยลง (Ratasuk *et al.*, 2009) โดย MCAA จะถูกดูดซับได้มากกว่า MBAA ในขณะที่กรด DCAA ก็ถูกดูดซับได้มากกว่า DBAA เช่นกัน

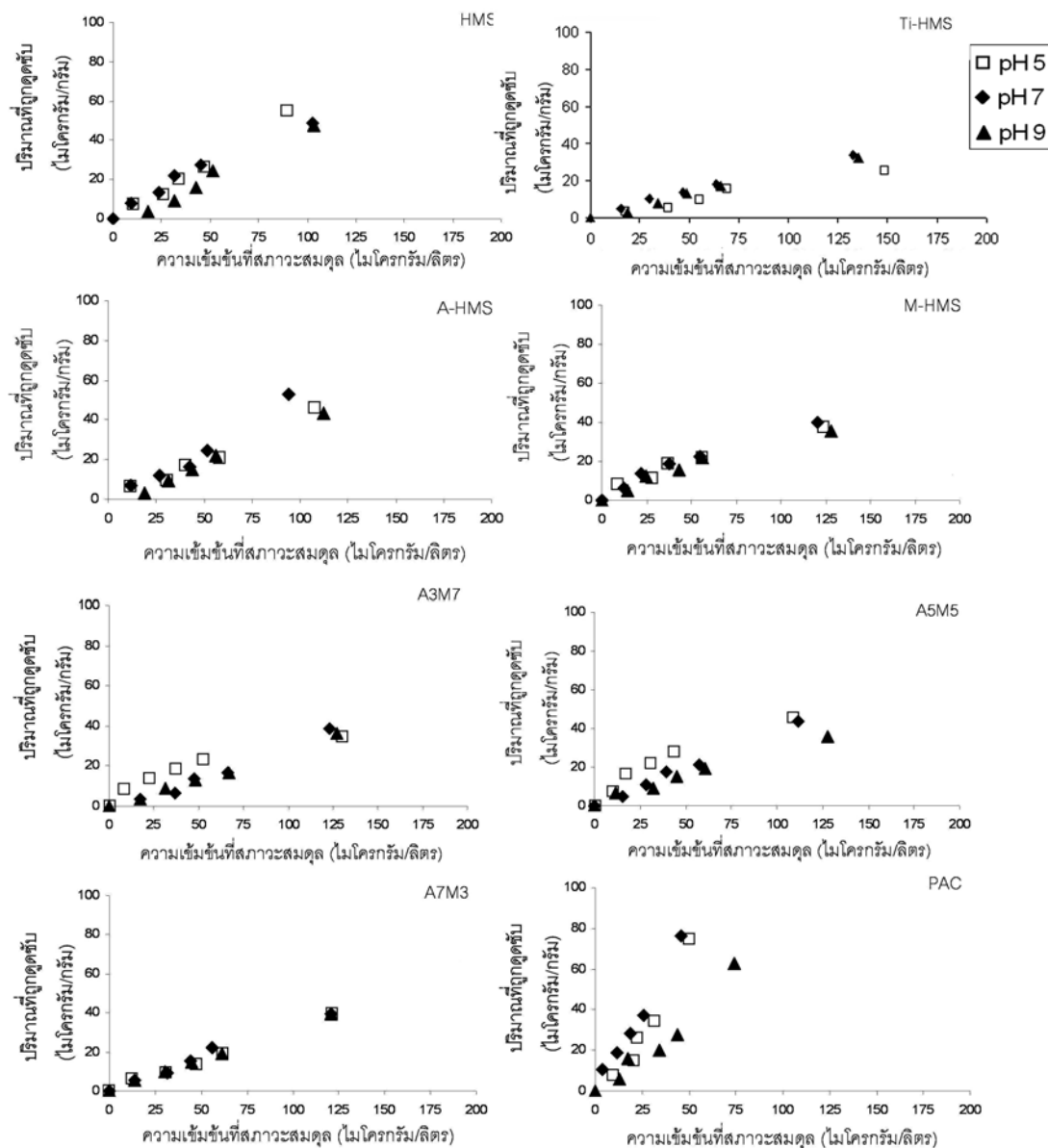
#### 5.1.4 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 5.12 พบว่า การดูดซับกรด MCAA โดยใช้ HMS, A3M7, A5M5 และ PAC ที่พีเอช 5 มีความสามารถในการดูดซับมากที่สุด ส่วนที่พีเอช 7 และ 9 ความสามารถในการดูดซับกรด MCAA นั้นไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อดูดซับด้วย Ti-HMS และ A7M3 ความสามารถในการดูดซับกรด MCAA จะมากที่สุดเมื่อพีเอชเท่ากับ 5 เช่นกัน แต่ที่พีเอช 9 ความสามารถในการดูดซับกลับสูงกว่าที่พีเอช 7 อาจเพราะผลจากแรงทางประจุมีน้อยกว่า ส่วนการดูดซับกรด MCAA

ด้วย A-HMS และ M-HMS ความสามารถในการดูดซับ MCAA เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงพีเอช ไม่พบความแตกต่าง



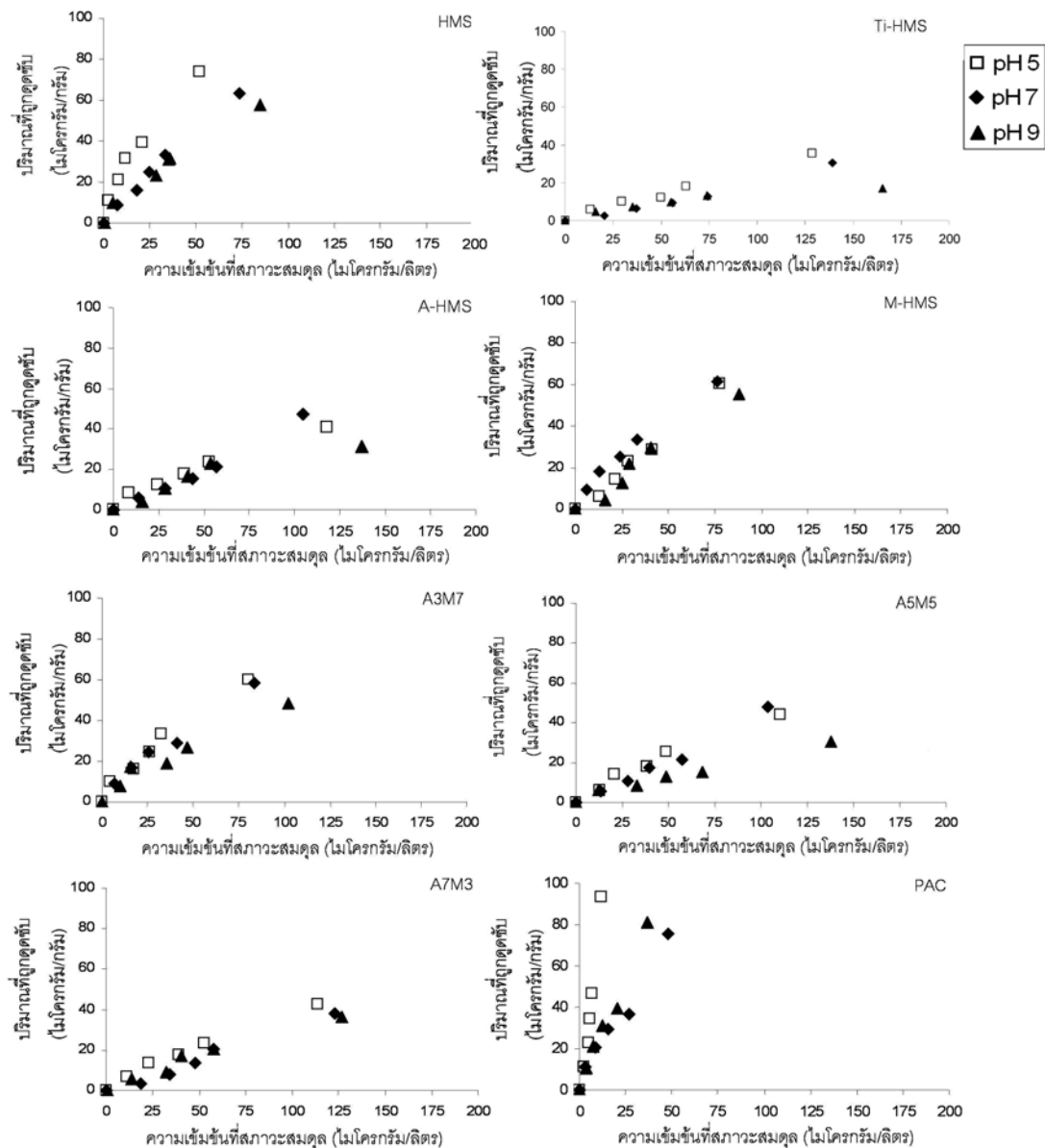
รูปที่ 5.12 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ MCAA ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 5.13 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ DCAA ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

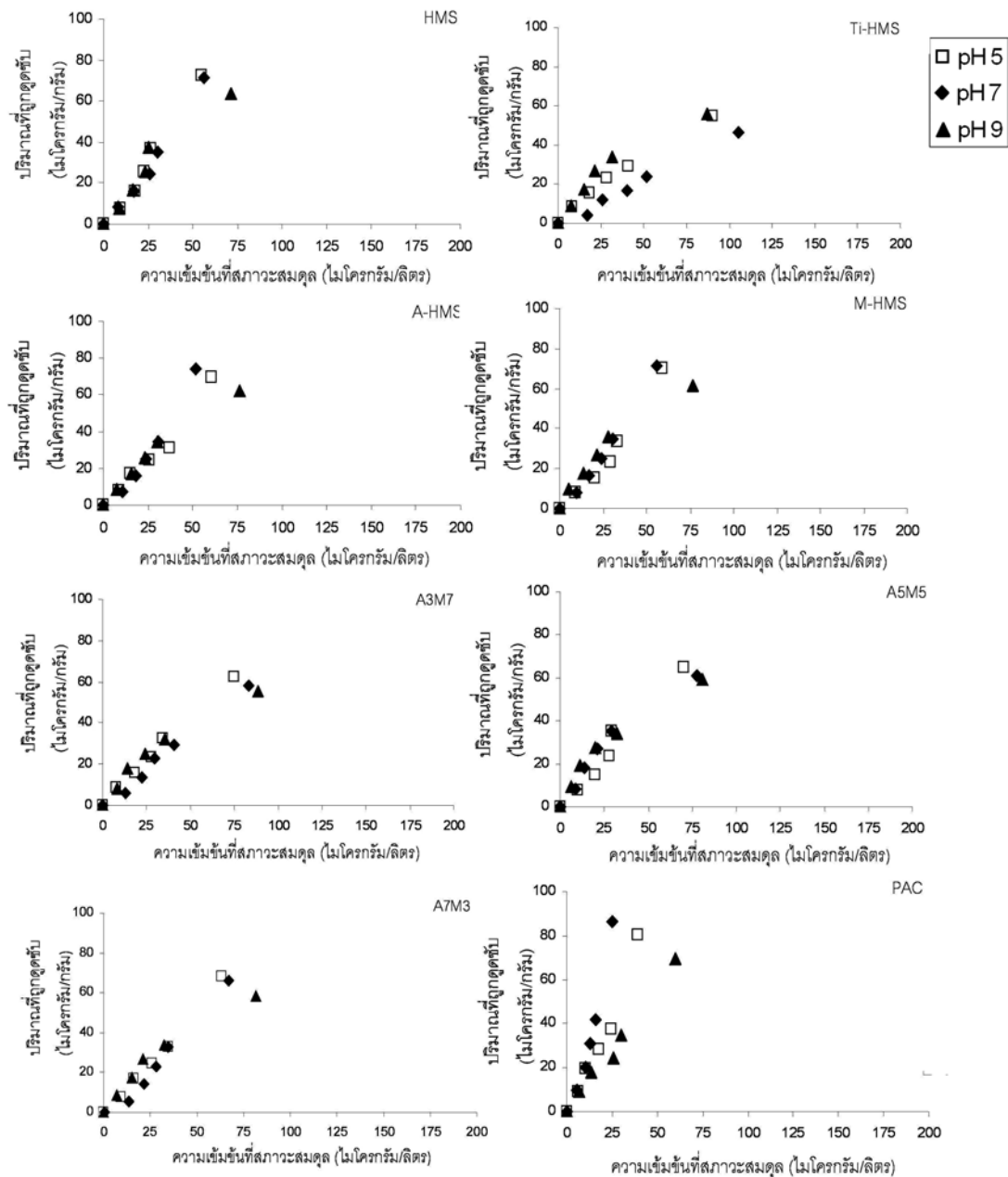
รูปที่ 5.13 แสดงผลการดูดซับของกรด DCAA ที่พีเอช 5, 7 และ 9 พบว่า การดูดซับกรด DCAA ด้วย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 ความสามารถในการดูดซับไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อพีเอชเท่ากับ 9 ความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย อาจบอกได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด DCAA เพียงเล็กน้อย มีเพียงการดูดซับกรด DCAA ด้วย PAC ที่พีเอช 9 จะดูดซับได้น้อยกว่าที่พีเอช 5 และ 7 อย่างเห็นได้ชัด โดยที่พีเอช 5 และ 7 ความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกัน



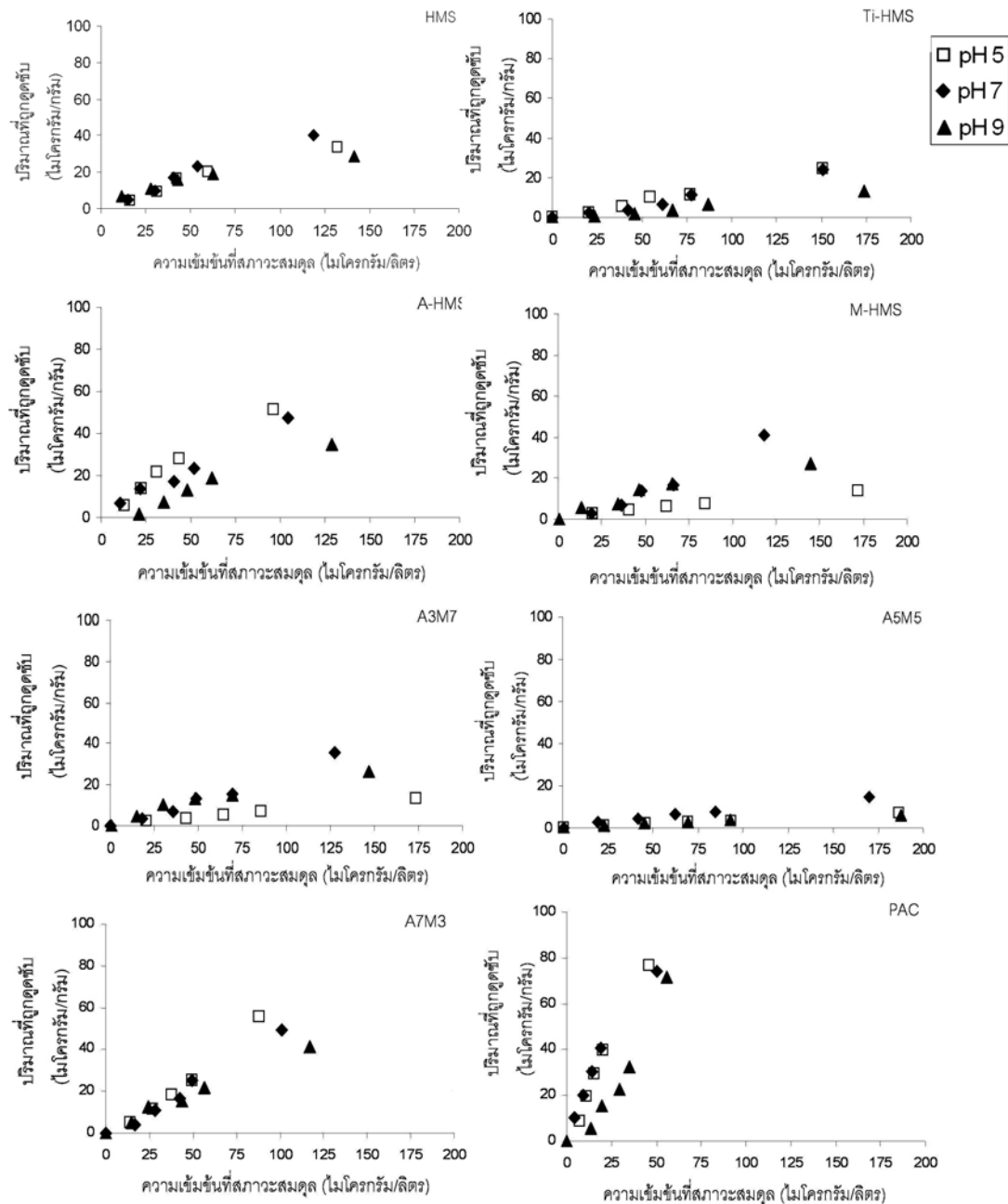


**รูปที่ 5.14** เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ TCAA ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

ส่วนการดูดซับกรด TCAA ดังแสดงในรูปที่ 5.14 พบว่า เมื่อดูดซับกรด TCAA ด้วย HMS, Ti-HMS และ PAC ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อพีเอชเท่ากับ 5 และต่ำลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 9 อาจเพราะแรงทางประจุ ส่วนเมื่อใช้สารตัวกลางดูดซับชนิดอื่นได้แก่ A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3 ความสามารถในการดูดซับจะไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ที่พีเอช 9 ความสามารถในการดูดซับยังคงน้อยกว่าที่พีเอชอื่น เนื่องจากแรงทางประจุเช่นเดียวกัน



รูปที่ 5.15 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ MBAA ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



รูปที่ 5.16 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ DBAA ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆที่พีเอช 5, 7 และ 9 โดยควบคุม ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$

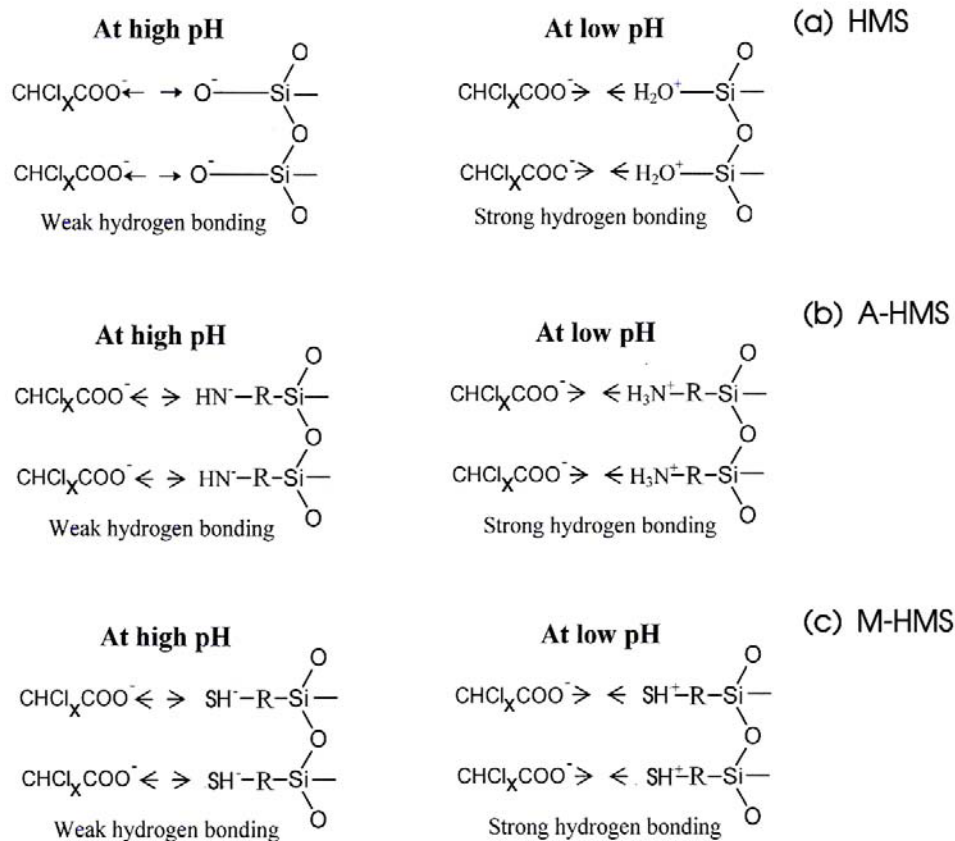
สำหรับการดูดซับกรด MBAA ด้วย HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC พบว่าไม่มีความแตกต่างกันมากนัก แต่ที่พีเอช 9 ความสามารถในการดูดซับมีแนวโน้มต่ำกว่าที่พีเอชอื่น และเมื่อดูดซับกรด DBAA พบว่า เมื่อใช้ HMS, Ti-HMS, M-HMS, A3M7 และ A5M5 เป็นสารตัวกลางดูดซับ ที่พีเอช 7 สามารถดูดซับกรด DBAA ได้ดีที่สุด

แต่เมื่อใช้ A-HMS, A7M3 และ PAC เป็นสารตัวกลางดูดซับ ที่พีเอช 5 กลับดูดซับได้มากกว่า แต่อย่างไรก็ตาม สำหรับสารตัวกลางดูดซับทุกชนิด ความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 9

จากการทดลองโดยส่วนใหญ่แล้ว พบว่า ความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ของ HMS และ Ti-HMS จะลดลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 9 อาจเนื่องมาจากการที่หมู่ซิลานอลสูญเสียโปรตอน เมื่อความหนาแน่นของประจุบวกลดลง จึงทำให้พื้นผิวของ HMS และ Ti-HMS มีสภาพประจุเป็นลบมากกว่า ประจุลบของ  $\text{HAA}_5$  จะเกิดแรงผลักกับประจุลบของหมู่ซิลานอลที่อยู่บนพื้นผิว จึงส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับลดลง และเมื่อพีเอชลดลงเท่ากับ 5 ความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ของ HMS และ Ti-HMS จะเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างประจุลบของ  $\text{HAA}_5$  และ ประจุบวกที่เกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลของน้ำได้รับโปรตอนกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน จากปรากฏการณ์ดังกล่าวจึงอาจส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ของ HMS และ Ti-HMS เพิ่มขึ้น

สำหรับมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชัน การเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกัน มีเพียงบางกรณีเท่านั้น เช่น ในการดูดซับกรด DBAA ด้วย M-HMS และ A3M7 เมื่อพีเอชลดลงจาก 7 เป็น 5 ความสามารถในการดูดซับกลับต่ำลง อาจเนื่องมาจากสมบัติความไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้นจากการต่อติดหมู่เมอร์แคปโต ส่วนการดูดซับกรด TCAA ด้วย A-HMS และ A5M5 และการดูดซับกรด MCAA ด้วย A7M3 นั้น พบว่า เมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 9 ความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น อาจเพราะความหนาแน่นของประจุมีผลน้อยกว่า

นอกจากผลของแรงทางไฟฟ้าที่สืบเนื่องมาจาก ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกตที่กล่าวมาแล้วนั้นจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  ปัจจุบันที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชอีกปัจจัยหนึ่ง คือ พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) โดยเมื่อพีเอชของสารละลายมีค่าต่ำกว่า  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  หมู่ซิลานอลจะได้รับโปรตอน มีโมเลกุลของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ทำให้โอกาสที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของกรด  $\text{HAA}_5$  จึงมากขึ้น ในขณะที่เมื่อพีเอชมากกว่า  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  หมู่ซิลานอลจะสูญเสียโปรตอนเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บนพื้นผิว ซึ่งการสูญเสียไฮโดรเจนไปนั้นจะทำให้โอกาสในการเกิดพันธะไฮโดรเจนลดลง ดังแสดงในรูปที่ 5.17 ดังนั้น จากการที่มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ มีความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  สูง ที่พีเอช 5 และ 7 อาจเป็นผลมาจากพันธะไฮโดรเจนด้วยเช่นกัน



รูปที่ 5.17 แสดงความแรงของพันธะไฮโดรเจนที่เปลี่ยนไปของ (a) HMS, (b) A-HMS และ (c) M-HMS เมื่อพีเอชเปลี่ยนไป

#### 5.1.5 การศึกษาสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

ในการศึกษาสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับ โดยใช้สารละลายผสมของ HAA<sub>5</sub> ทำการดูดซับ HAA<sub>5</sub> ด้วยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ แบ่งการศึกษาเป็น 2 กรณี ได้แก่ ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น และ ในน้ำประปาจริง

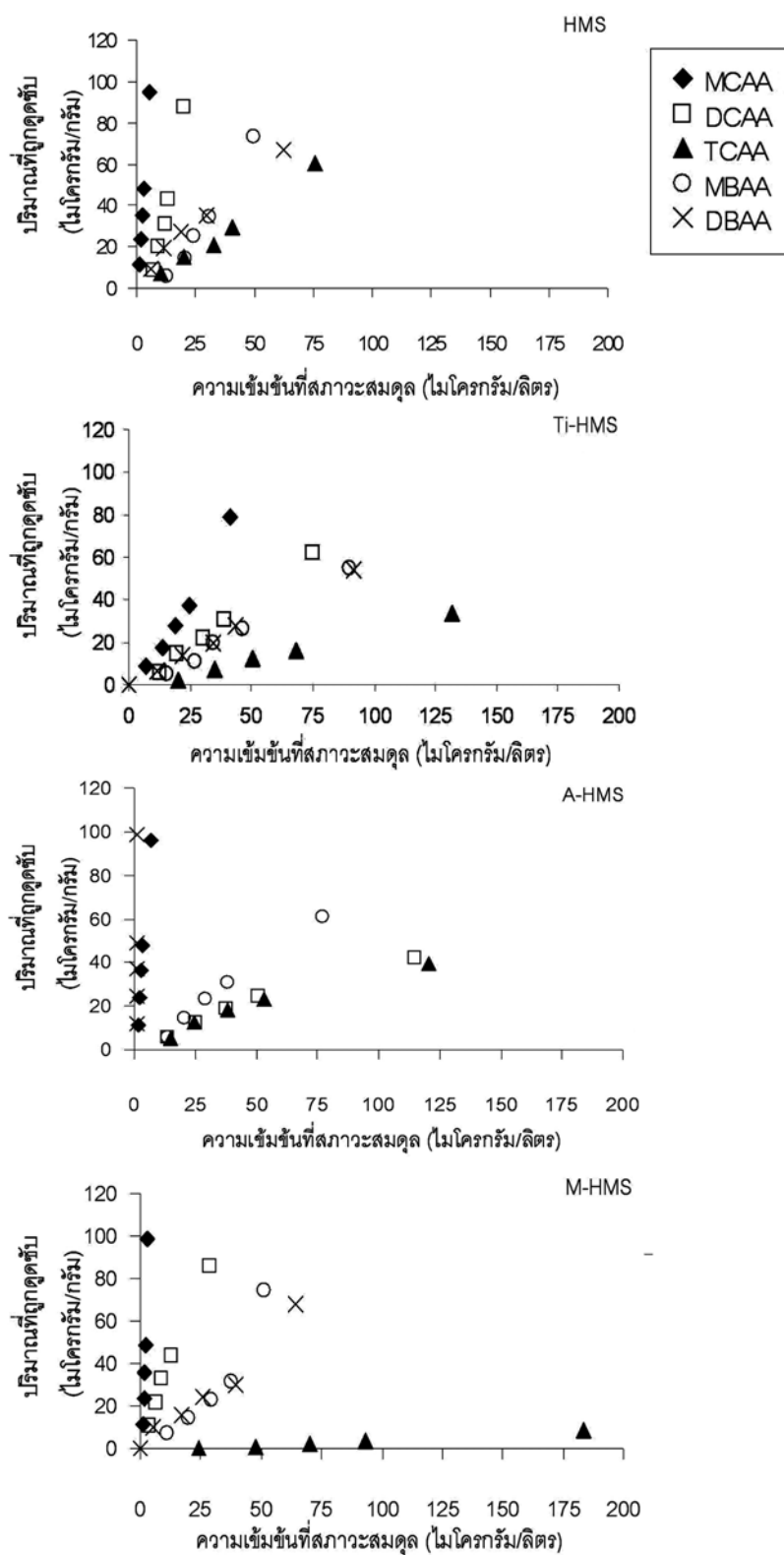
##### 5.1.5.1 กรณีใช้น้ำกลั่นโดยควบคุมพีเอชเท่ากับ 7

จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 5.18 พบว่า HMS, Ti-HMS และ M-HMS สามารถดูดซับกรด MCAA ได้มากที่สุด และ กรด DCAA, MBAA, DBAA และ TCAA ตามลำดับ ส่วน A-HMS จะดูดซับกรด DBAA ได้สูงสุด รองลงมาคือ กรด MCAA, MBAA, DCAA และ TCAA ตามลำดับ และเมื่อใช้ A3M7 เป็นสารตัวกลางดูดซับ พบว่า ยังคงดูดซับกรด MCAA ได้สูงสุด และดูดซับกรด DCAA, DBAA, MBAA และ TCAA ตามลำดับ สำหรับกรณีของ A5M5 และ A7M3 จะดูดซับกรด DBAA ได้สูงสุด ตามด้วย กรด MCAA, DCAA, MBAA และ TCAA ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า กรด MCAA ถูกดูดซับได้มาก หากจัดกลุ่ม เป็นกลุ่มของกรดคลอโรอะซิติก

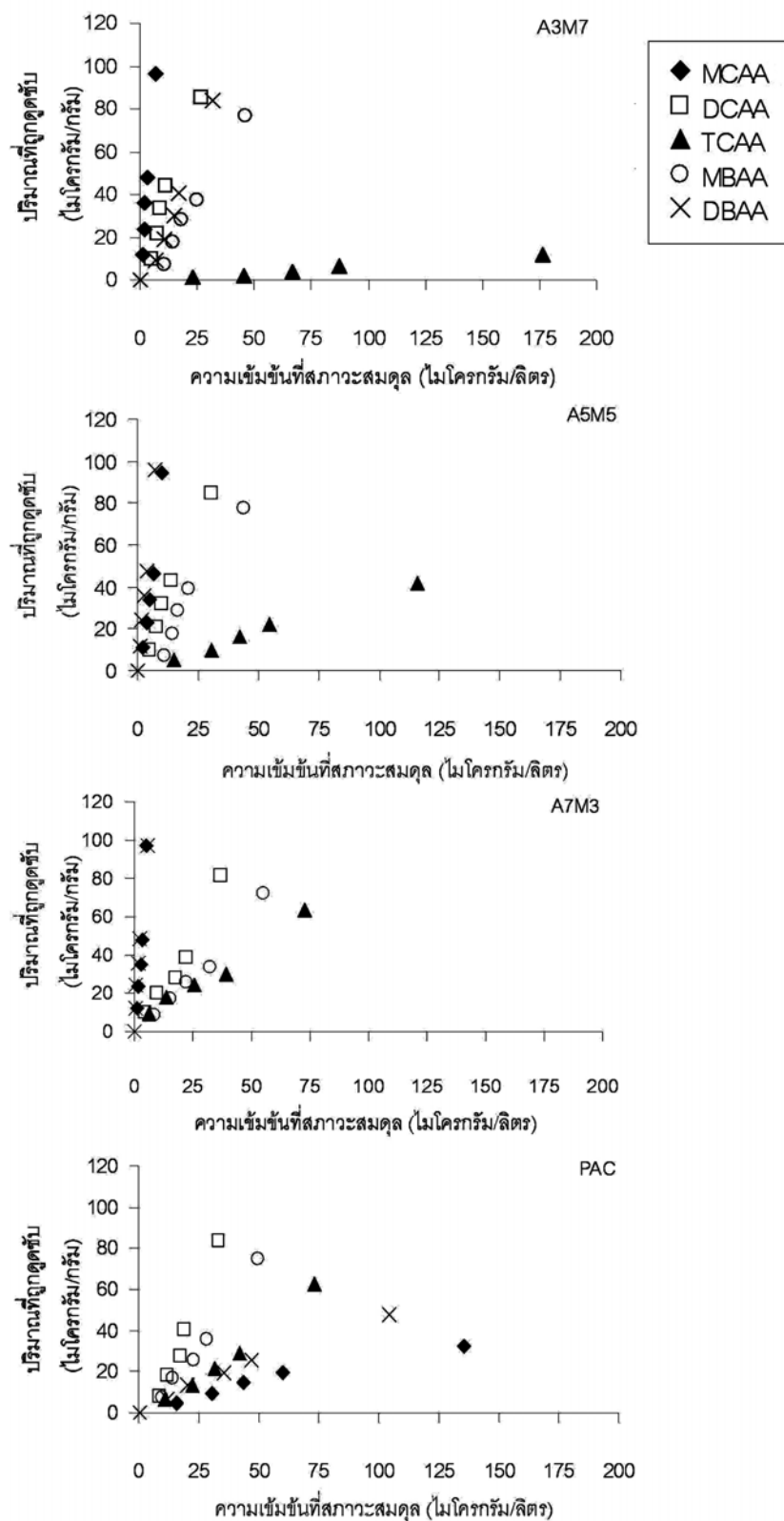
จะพบว่า HMS และ Ti-HMS จะดูดซับกรด MCAA ได้มากที่สุด รองลงมา คือ DCAA และ TCAA ตามลำดับ สังเกตได้ว่าความสามารถในการดูดซับจะเรียงลำดับมากน้อยเป็นไปตามจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติก เช่นเดียวกันกับกลุ่มของกรดโบโรอะซิติก HMS และ Ti-HMS สามารถดูดซับ MBAA ได้มากกว่า DBAA เช่นกัน จึงอาจบอกได้ว่า ความสามารถในการคัดเลือกในการดูดซับ ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติก

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างกรด MCAA และ MBAA ซึ่งมีธาตุฮาโลเจนอยู่ 1 อะตอมเท่ากัน จะเห็นว่า HMS และ Ti-HMS สามารถดูดซับกรด MCAA ได้ดีกว่า อาจเพราะคลอรีนมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า และมีขนาดเล็กกว่าโบรมีน นอกจากนี้กรด MCAA ยังมีค่า pKa ต่ำกว่ากรด MBAA ซึ่งค่า pKa จะบ่งชี้ถึงความสามารถในการละลายของสารต่างๆ หากมีค่า pKa ต่ำหมายถึง สารนั้นจะละลายน้ำได้ดี แยกตัวได้มาก ทำให้มีโอกาสที่จะถูกดูดซับโดยพื้นผิวที่มีสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilic) เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย กรด MCAA จึงถูกดูดซับด้วย HMS และ Ti-HMS ได้มากกว่ากรด MBAA แต่เมื่อพิจารณาการดูดซับกรด TCAA ที่มีค่า pKa น้อยที่สุดแต่กลับถูกดูดซับได้น้อยกว่า อาจเนื่องมาจากกรด TCAA มีคลอรีนอยู่ในโมเลกุลถึง 3 อะตอม ซึ่งอะตอมของคลอรีนนั่น อาจทำให้ความเป็นขั้วของกรด TCAA เพิ่มมากขึ้น กรด TCAA ถูกยับยั้งด้วยไฮโดรเนียมไอออนในน้ำ จึงทำให้กรด TCAA ถูกดูดซับได้น้อยลง เพราะไม่สามารถแข่งขันกับกรดฮาโลอะซิติกชนิดอื่นได้ ส่งผลให้สามารถละลายน้ำได้ดี และปัจจัยเนื่องจากความเป็นขั้วนี้มีผลมากกว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิเกต กรด TCAA จึงถูกดูดซับได้ต่ำกว่ากรดฮาโลอะซิติก ชนิดอื่น

นอกจากนี้ ความเกาะของโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกชนิดต่างๆ อาจเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดแตกต่างกัน โดยกรด DBAA ซึ่งมีมวลโมเลกุลสูงสุด และกรด TCAA ที่มีมวลโมเลกุลค่อนข้างสูงเช่นกันและมีอะตอมของคลอรีน 3 อะตอม จะถูกดูดซับได้น้อยกว่ากรดฮาโลอะซิติกชนิดอื่น แต่เมื่อดูดซับกรด DBAA ด้วยมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่อะมิโน จะทำให้ A-HMS, A5M5 และ A7M3 มีความสามารถในการดูดซับกรด DBAA เพิ่มขึ้น อาจเพราะผลมาจากแรงประจุที่เด่นชัดมากกว่า ส่วน M-HMS และ A3M7 ยังคงดูดซับกรด MCAA ได้สูงที่สุด และความสามารถในการคัดเลือกในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> แต่ละชนิด ยังเกิดขึ้นเช่นเดียวกับการดูดซับโดย HMS และ Ti-HMS



รูปที่ 5.18 ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ในน้ำกลั่น ของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ 25±2°C



รูปที่ 5.18 (ต่อ) ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ในน้ำกลั่น ของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC โดยควบคุม pH เท่ากับ 7, ionic strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร และ อุณหภูมิเท่ากับ 25±2°C



สำหรับความสามารถในการดูดซับของ PAC พบว่า PAC ดูดซับกรด DCAA ได้ดีที่สุด รองลงมาคือกรด MBAA, TCAA, DBAA และ MCAA ตามลำดับ ซึ่งจากลำดับของความสามารถในการดูดซับด้วย PAC ดังกล่าว ไม่พบความสัมพันธ์ที่บ่งบอกได้ว่า PAC มีสมบัติในการคัดเลือกในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  จึงอาจกล่าวได้ว่า มีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ มีสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  แต่ละชนิด โดยขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของ  $\text{HAA}_5$

และหากเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  แบบเดี่ยว และแบบผสม จะพบว่า ความสามารถในการดูดซับกรด MCAA, DCAA, MBAA และ DBAA ที่อยู่ในสารละลายผสมกรด  $\text{HAA}_5$  ของ HMS จะเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการดูดซับกรด TCAA กลับลดลง ซึ่งไม่สอดคล้องกับกรณีดูดซับกรด TCAA เพียงชนิดเดียว อาจเป็นเพราะเมื่อสารละลายกรด  $\text{HAA}_5$  อยู่ร่วมกัน จะเกิดการแข่งขันในการดูดซับบนพื้นผิวของมีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ อีกทั้งกรด TCAA ยังมีอะตอมของธาตุฮาโลเจนถึง 3 อะตอม มีความเกะกะของโครงสร้างมาก จึงถูกดูดซับได้น้อย และเมื่อเปรียบเทียบกับกรวดดูดซับแบบเดี่ยว กรวด TCAA ยังถูกดูดซับลดลง

และเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  รวม ของมีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ในการดูดซับแบบผสมที่ความเข้มข้นหนึ่งพบว่า ความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  แบบผสมของมีไซพอร์สซิลิเกตทุกชนิดจะเพิ่มขึ้นจากการดูดซับแบบเดี่ยว อาจบ่งชี้ได้ว่า มีไซพอร์สซิลิเกตแต่ละชนิดสามารถดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ได้เพิ่มขึ้นอีกเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ซึ่งต่างจากกรณี PAC พบว่า ความสามารถในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  รวมนั้น ลดลงจากการดูดซับแบบเดี่ยว แสดงให้เห็นว่า เมื่อ PAC ดูดซับ  $\text{HAA}_5$  อาจเกิดการแย่งพื้นที่ในการดูดซับทำให้ความสามารถของ PAC ที่ลดลง ซึ่งการแย่งพื้นที่ในการดูดซับนี้ไม่เกิดในกรณีเมื่อใช้มีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ในช่วงความเข้มข้นที่ทำการศึกษา เพราะความสามารถในการดูดซับ  $\text{HAA}_5$  ยังคงมีอยู่สูง

จากผลการทดลองข้างต้น อาจบอกได้ว่ามีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ มีสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  ไม่ดีนัก แต่สามารถคัดเลือกดูดซับกรดฮาโลอะซิติกที่มีอะตอมของธาตุฮาโลเจนน้อยได้ดีกว่า และพบว่ายังมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าและไม่เกิดการแย่งพื้นที่ในการดูดซับของกรด  $\text{HAA}_5$  แต่ละชนิด ต่างจาก PAC

#### 5.1.5.2 กรณีใช้น้ำประปา

จากการทดลอง เพื่อศึกษาสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับกรด  $\text{HAA}_5$  ของมีไซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ โดยใช้น้ำประปาจริง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5.19 พบว่า HMS,

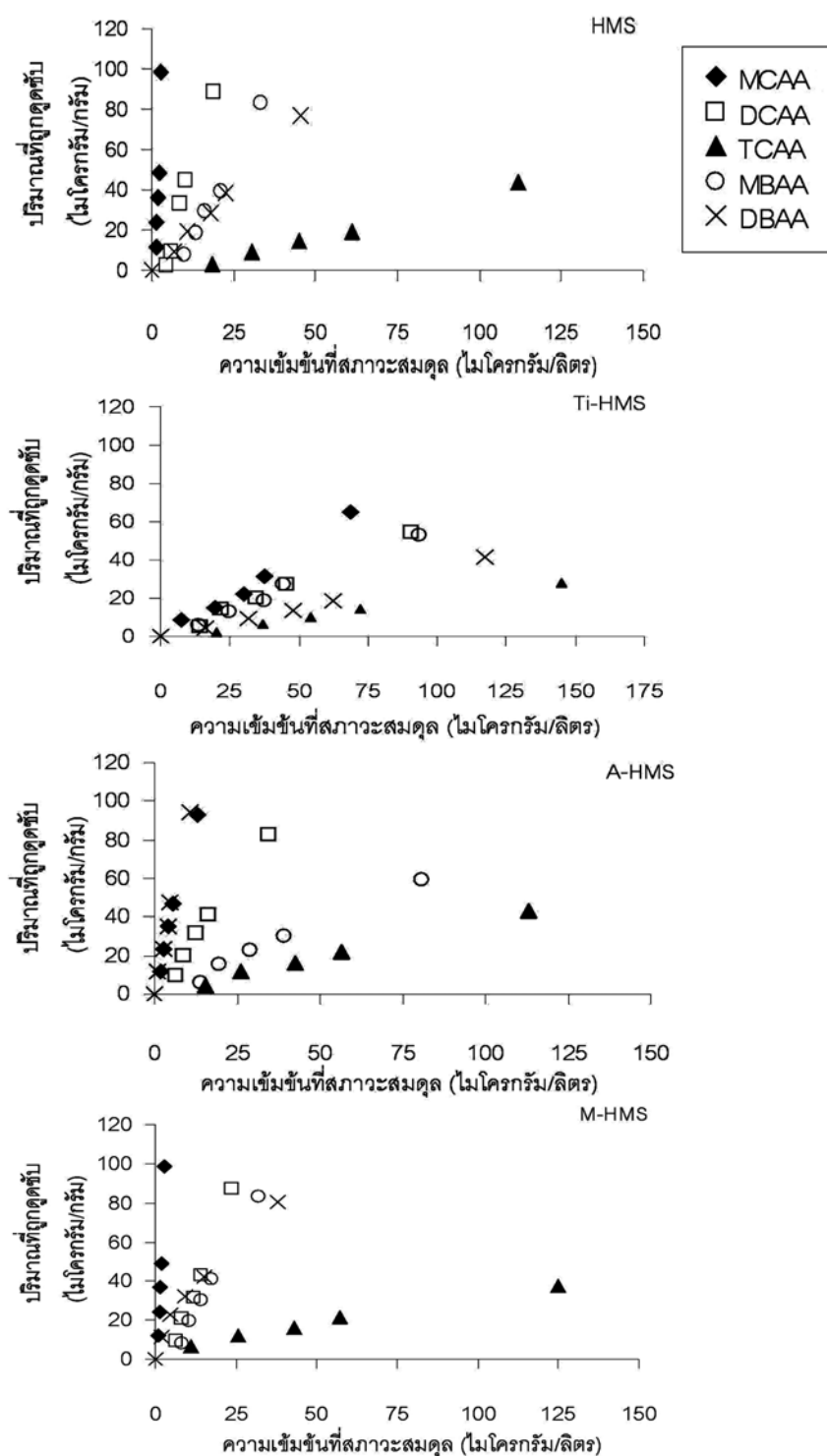
Ti-HMS และ M-HMS สามารถดูดซับกรด MCAA ได้สูงสุด รองลงมา คือ กรด DCAA, MBAA, DBAA และ TCAA ตามลำดับ และมีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่ฟังก์ชันได้แก่ A-HMS สามารถดูดซับกรด DBAA ได้ดีที่สุด รองลงมาคือ กรด MCAA, DCAA, MBAA และ TCAA เช่นเดียวกับ A5M5 และ A7M3 ส่วน A3M7 มีความสามารถในการดูดซับ MCAA สูงสุดเช่นกัน ตามด้วยกรด DCAA, DBAA, MBAA และ TCAA จะเห็นว่ามีโซพอร์สซิลิเกตที่ต่อติดหมู่อะมิโน ได้แก่ A-HMS, A5M5 และ A7M3 สามารถดูดซับกรด DBAA ได้เพิ่มมากขึ้น อาจเพราะประจุบวกบนพื้นผิวจากการต่อติดหมู่อะมิโน จากการทดลองพบว่า การคัดเลือกการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรด HAA<sub>5</sub> ชนิด และขนาดของธาตุฮาโลเจน พันธะไฮโดรเจน และความกะกะของโครงสร้างเช่นเดียวกันกับกรณีน้ำกลั่น

ซึ่งผลการทดลองสำหรับกรณีใช้น้ำประปาจริง มีโซพอร์สซิลิเกตมีลำดับความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> เช่นเดียวกับกรณีใช้น้ำกลั่น แต่ในกรณีเมื่อใช้ PAC เป็นสารตัวกลางดูดซับ ลำดับความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> แต่ละชนิดจะแตกต่างไปจากกรณีใช้น้ำกลั่น โดย PAC สามารถดูดซับกรด DBAA ได้มากที่สุด ตามด้วย MBAA, MCAA, DCAA และ TCAA ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ สามารถดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ในน้ำประปาจริงได้ และความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในโมเลกุลของ HAA<sub>5</sub> ชนิด และขนาดของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรด HAA<sub>5</sub> และไอออนต่างๆในน้ำประปาไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

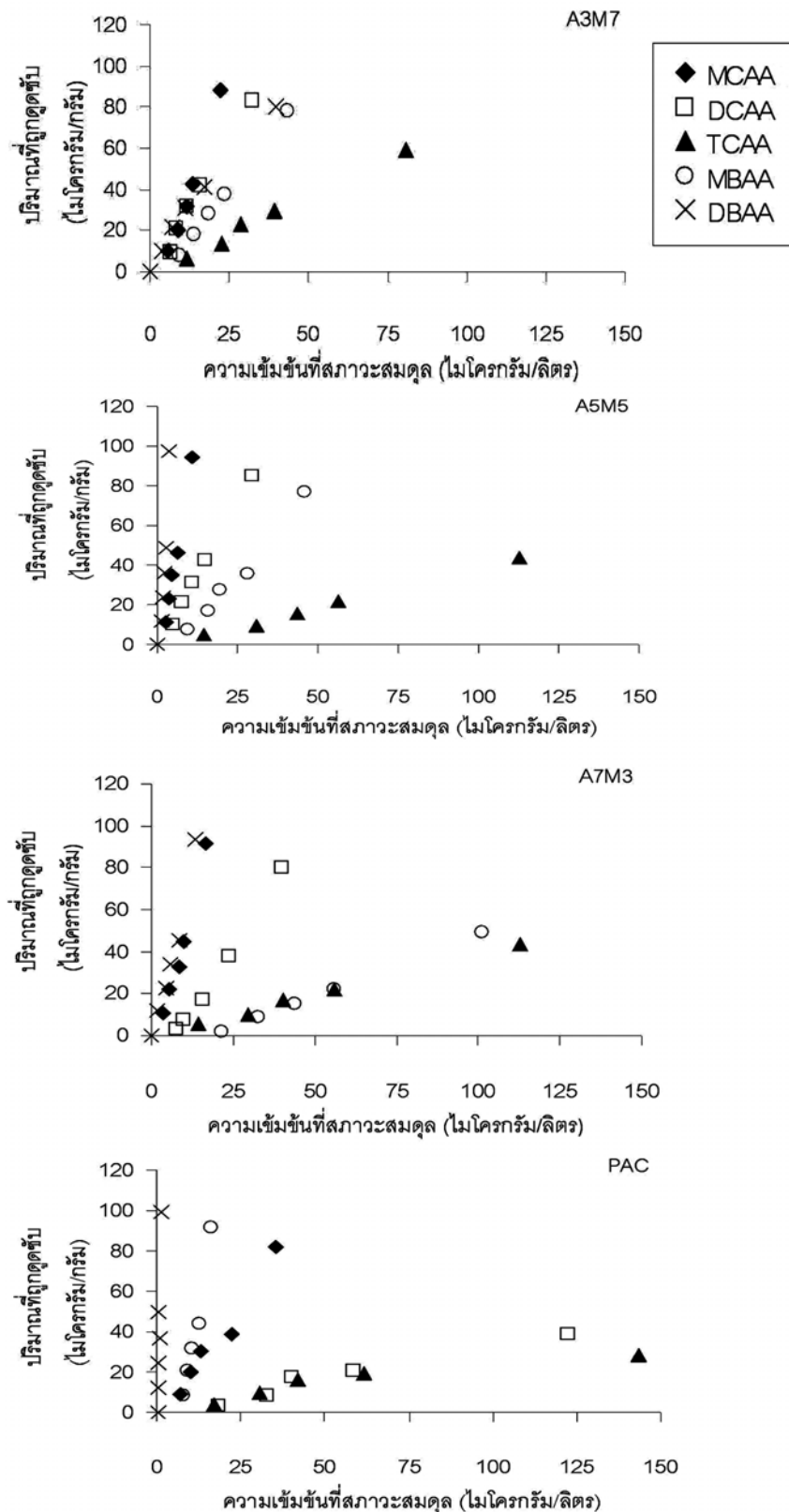
อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> รวมของ PAC ที่ความเข้มข้นหนึ่ง กลับพบว่า ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> รวม ลดลงจากการดูดซับแบบเดี่ยว เช่นเดียวกับการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> แบบผสมในกรณีใช้น้ำกลั่น จากความสามารถในการดูดซับที่ลดลงนี้ จึงบอกได้ว่า เมื่อใช้ PAC เป็นสารตัวกลางดูดซับ จะเกิดการแย่งพื้นที่ผิวในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากไอออนต่างๆในน้ำประปา

ในขณะที่ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ผสม ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนักจากกรณีแบบเดี่ยวและแบบผสมในน้ำกลั่น อาจกล่าวได้ว่า ไอออนในน้ำประปาไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ผสม ของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ มีเพียงกรณี PAC ที่ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ลดลงดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และแม้สมบัติการคัดเลือกของมีโซพอร์สซิลิเกตนั้นจะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรด HAA<sub>5</sub> และมวลโมเลกุล แต่พบว่าเมื่อใช้น้ำประปาจริง มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

ยังมีสมบัติในการคัดเลือกไม่ดีนัก หากแต่มีความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> รวมสูงกว่า PAC



รูปที่ 5.19 ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ในน้ำประปา ของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC โดยควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ  $25 \pm 2^\circ\text{C}$



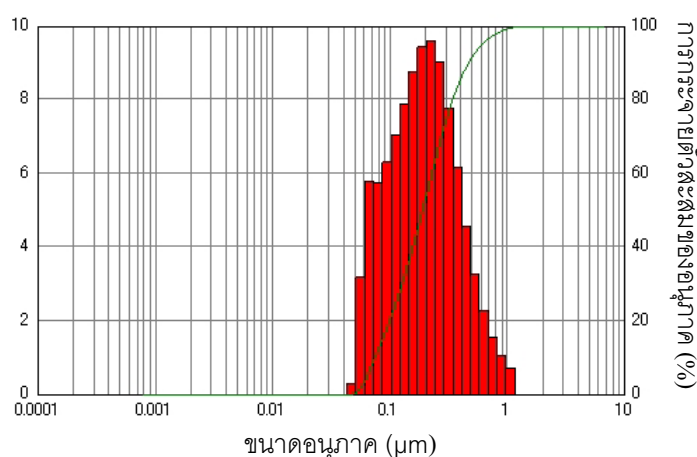
รูปที่ 5.19 (ต่อ) ความสามารถในการดูดซับกรด HAA<sub>5</sub> ในน้ำประปา ของ HMS, Ti-HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5, A7M3 และ PAC โดยควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 25±2°C

## 5.2 การดูดซับกรดแอซิติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

### 5.2.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

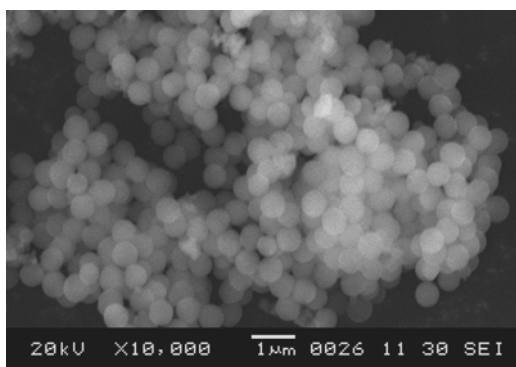
#### 5.2.1.1 ขนาดอนุภาคของตัวกลางดูดซับ

จากการศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า อนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์มีการกระจายตัวที่ดี โดยส่วนใหญ่ 90-95% อนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 400 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 5.20



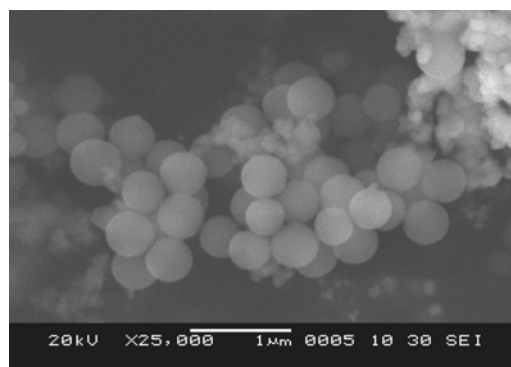
ภาพที่ 5.20 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 และ 25,000 เท่า พบว่า ขนาดอนุภาคของ SCP, A-SCP, M-SCP และ AM-SCP มีค่าเท่ากับ 428, 437, 468 และ 525 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะกลม พื้นผิวเรียบและมีขนาดใกล้เคียงกัน ดังแสดงในภาพที่ 5.21



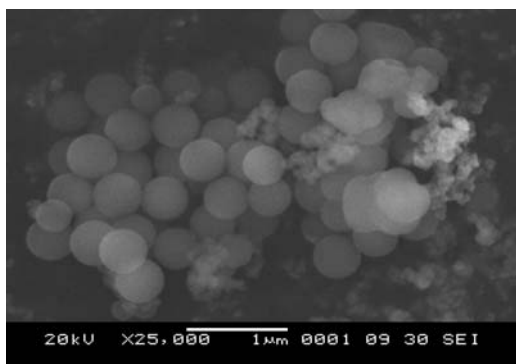
SCP

กำลังขยาย 10,000 เท่า



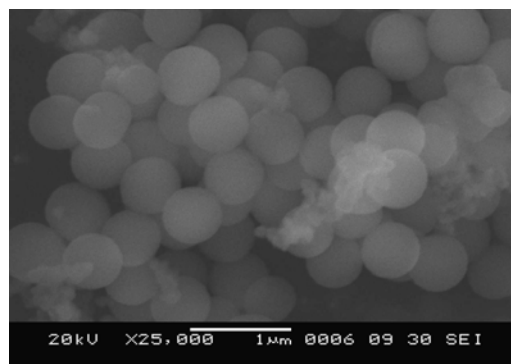
A-SCP

กำลังขยาย 25,000 เท่า



M-SCP

กำลังขยาย 25,000 เท่า



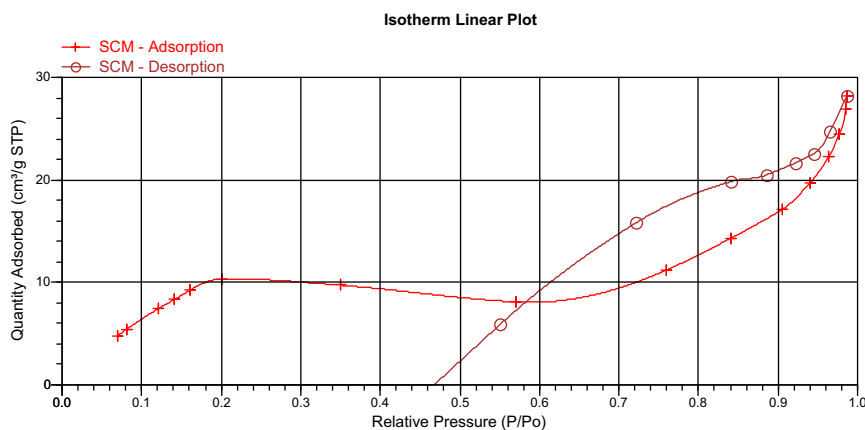
AM-SCP

กำลังขยาย 25,000 เท่า

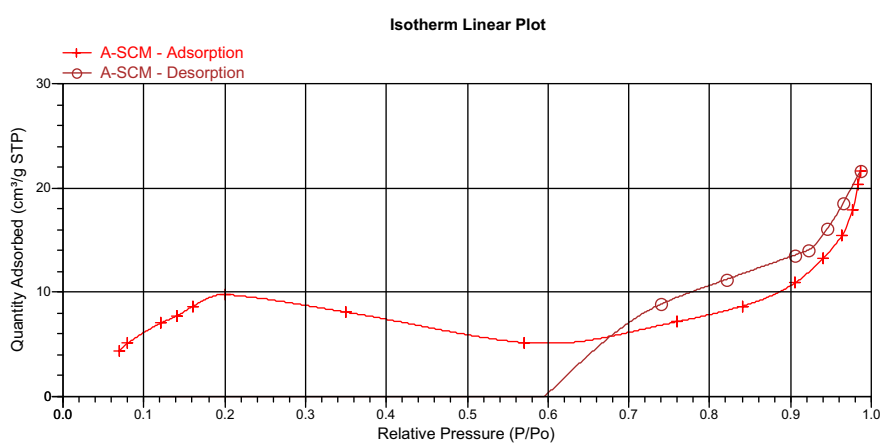
**ภาพที่ 5.21** ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

#### 5.2.1.2 พื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับ

จากการหาพื้นที่ผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ไอโซเทอมของการดูดซับไนโตรเจนโดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการของ BET พบว่า พื้นที่ผิวของ SCP, A-SCP, M-SCP และ AM-SCP มีค่าเท่ากับ 58.01, 56.84, 67.13 และ 66.70  $\text{m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า การต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวไม่ได้มีผลต่อพื้นที่ผิวของอนุภาคตัวกลางดูดซับ



ภาพที่ 5.22 ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนในสถานะแก๊สของตัวกลางดูดซับ SCP

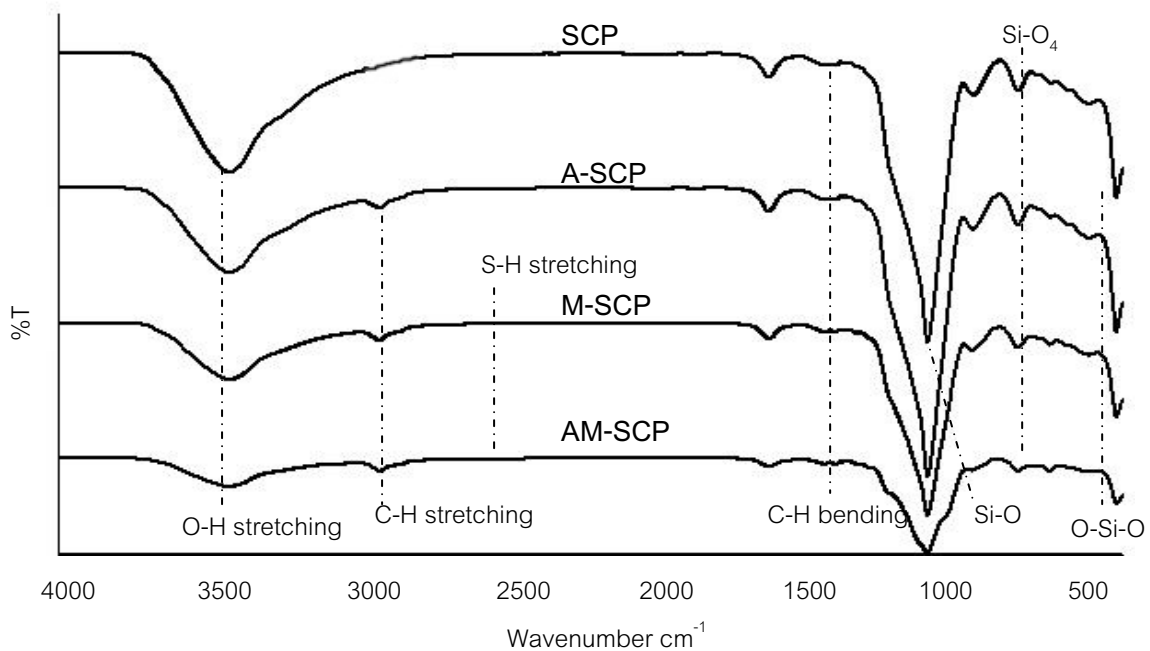


ภาพที่ 5.23 ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนในสถานะแก๊สของตัวกลางดูดซับ A-SCP

จากภาพที่ 5.22 และ 5.23 แสดงให้เห็นถึงไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนในสถานะแก๊สของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิด SCP และ A-SCP เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบการดูดซับตาม IUPAC พบว่า เป็นไปตามรูปแบบที่ 4(5) ซึ่งยืนยันได้ถึงลักษณะการดูดซับของตัวกลางดูดซับที่ไม่มีรูพรุน

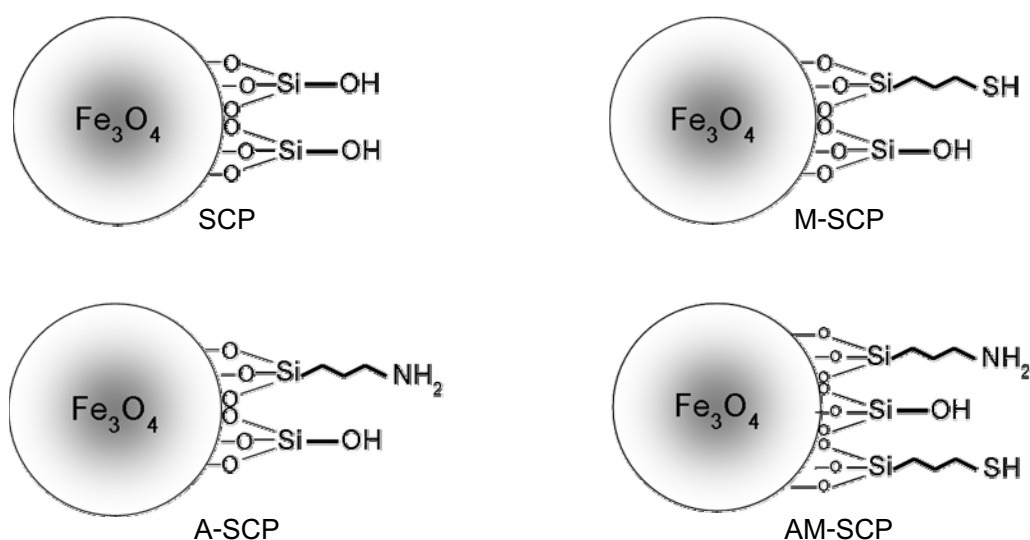
### 5.2.1.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับ

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้น และมีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการติดหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 5.24



ภาพที่ 5.24 สเปกตรัม FT-IR ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

จากภาพที่ 5.24 พบว่า อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทุกชนิดมีพีคที่เด่นชัดอยู่ในช่วง  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ O-H stretching สามารถบอกได้ว่า SCP ทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้นั้นมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิว และเห็นได้ชัดว่า SCP จะมียพีคนี้เด่นชัดมากที่สุด บ่งชี้ได้ถึงการมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิวมากกว่าหมู่ฟังก์ชันอื่น ในส่วนของ SCP ที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน จะมีพีคของ C-H stretching ในช่วงความถี่ที่ต่ำกว่า  $3000\text{ cm}^{-1}$  และพีค C-H bending ของหมู่เมทิลีนในช่วง  $1450\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งพีคเหล่านี้จะไม่พบใน SCP



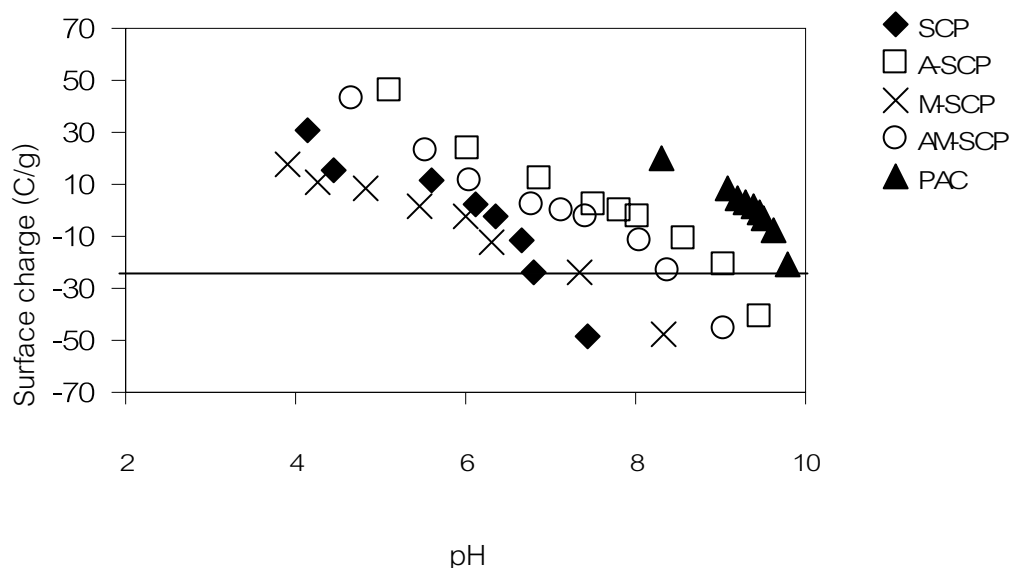
ภาพที่ 5.25 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด



### 5.2.1.4 ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ

จากการวิเคราะห์หาประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับชนิดต่าง ๆ นั้น ด้วยวิธีไทเทรตกรด-เบส โดยในการไทเทรตจะควบคุมให้ค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength) เท่ากับ 0.01 โมลาร์ โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุลจะทำการวัดพีเอชของสารละลายและเขียนเป็นกราฟระหว่างค่าพีเอชและประจุบนพื้นผิวดังแสดงในภาพที่

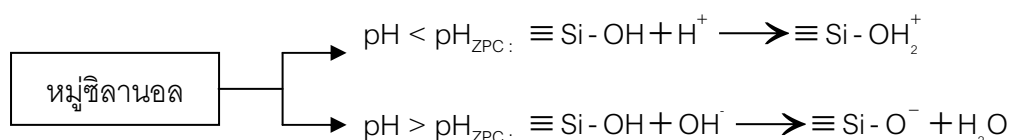
5.26

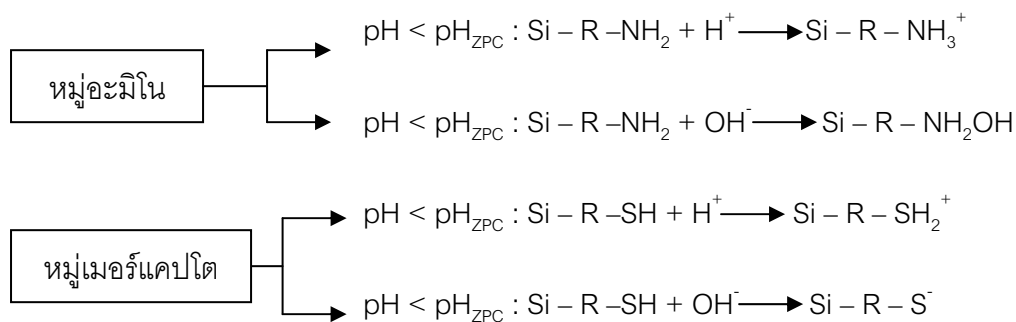


ภาพที่ 5.26 ประจุบนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดและถ่านกัมมันต์ชนิดผง

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.7 แสดงถึงประจุบนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด ได้แก่ SCP, A-SCP, M-SCP, AM-SCP และ PAC ซึ่งสามารถบอกถึงค่าพีเอชที่ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ ( $\text{pH } z_{pc}$ ) เท่ากับ 6.2, 7.8, 5.6, 7.1 และ 9.5 ตามลำดับ

ในช่วงที่ค่าประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวของอนุภาคเท่ากันดังแสดงในภาพที่ 4.7 ความหนาแน่นของประจุจะลดลง เมื่อ pH เพิ่มขึ้นจากช่วงกรดไปจนถึงในช่วง pH ที่เป็นเบส หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอนุภาคชนิดต่างๆ จะมีการได้รับโปรตอนหรือสูญเสียโปรตอน ทำให้ประจุบนพื้นผิวเปลี่ยนแปลงไปที่ค่าพีเอชต่างๆ สามารถแสดงได้ดังปฏิกิริยา





ที่ pH ต่ำกว่า pH zpc บริเวณพื้นผิวของอนุภาคจะได้รับโปรตอน และพื้นผิวนั้นจะมีสภาพประจุเป็นบวก ในขณะที่เมื่ออยู่ในช่วง pH สูงกว่า pH zpc พื้นผิวของอนุภาคจะสูญเสียโปรตอน ทำให้พื้นผิวมีสภาพประจุเป็นลบ ซึ่งในช่วง pH เป็นกลางพื้นผิวของอนุภาคก็จะมีลักษณะหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่แตกต่างกันไป สามารถสรุปได้ดังแสดงในภาพที่ 5.27

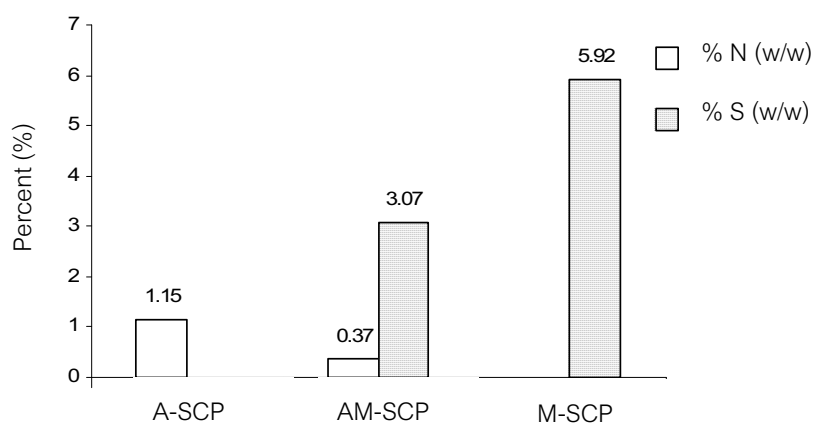
| SCP    | Si - OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                                  | 6.2 | Si - O <sup>-</sup>                                                                |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------|
| A-SCP  | Si - R - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ,<br>Si - OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                       |     | 7.8<br>Si - R - NH <sub>2</sub> OH,<br>Si - O <sup>-</sup>                         |
| M-SCP  | Si - R - SH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ,<br>Si - O <sup>-</sup>                                                     | 5.6 | Si - R - S <sup>-</sup> ,<br>Si - O <sup>-</sup>                                   |
| AM-SCP | Si - R - NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Si - R - SH <sub>2</sub> <sup>+</sup><br>Si - OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> |     | 7.1<br>Si - R - NH <sub>2</sub> OH, Si - R - S <sup>-</sup><br>Si - O <sup>-</sup> |

pH
6
7
8

ภาพที่ 5.27 พื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไปที่พีเอชต่าง ๆ ของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์-พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

### 5.2.1.5 ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (Elemental analysis)

จากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์บนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่ติดด้วยหมู่เมอร์แคปโต (M-SCP) และ AM-SCP ด้วยวิธีการย่อยโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) ในสภาวะที่เป็นเบส แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrometer และวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด ในตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่ติดด้วยหมู่อะมิโน (A-SCP) และ AM-SCP โดยใช้เทคนิค Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) สามารถสรุปปริมาณทั้งคู่ได้ดังแสดงในภาพที่ 4.9 ซึ่งยืนยันได้ถึงการติดหมู่อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโตบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ



ภาพที่ 5.28 ปริมาณไนโตรเจนและซัลเฟอร์ของ A-SCP, M-SCP และ AM-SCP

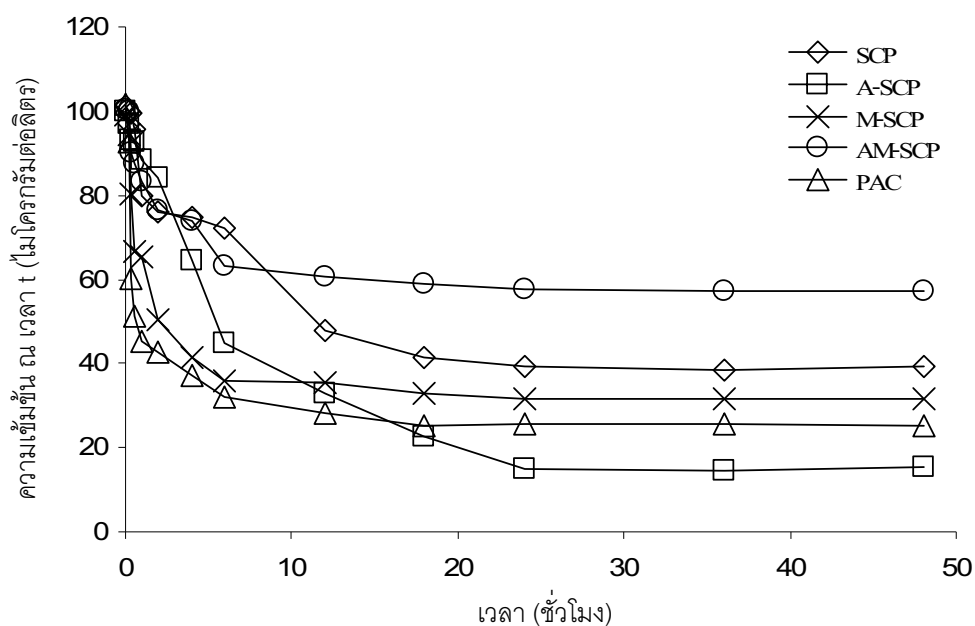
จากการศึกษาคุณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ ดังตารางที่ 5.9

ตารางที่ 5.9 ลักษณะสมบัติทางกายภาพของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมก-  
เนติกแต่ละชนิด

| ตัวกลางดูดซับ                                                                 | ขนาด<br>อนุภาค<br>(nm) | พื้นที่ผิว<br>(m <sup>2</sup> /g) | pH<br>zpc | หมู่ฟังก์ชันบน<br>พื้นผิว           | %S บน<br>พื้นผิว | %N บน<br>พื้นผิว | สมบัติพื้นผิว          |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------------|
| Superparamagnetic<br>Silica particle (SCP)                                    | 428                    | 58                                | 6.2       | ซิลานอล                             | -                | -                | ชอบน้ำ                 |
| Superparamagnetic<br>amino-silane<br>Silica particle (A-SCP)                  | 437                    | 57                                | 7.8       | อะมิโนและ<br>ซิลานอล                | -                | 1.15             | ชอบน้ำ                 |
| Superparamagnetic<br>mercapto-silane<br>Silica particle (M-SCP)               | 468                    | 57.09                             | 5.6       | เมอร์แคปโต<br>และซิลานอล            | 5.92             | -                | ไม่ชอบน้ำ              |
| Bi-functional<br>Superparamagnetic<br>Silica particle<br>(AM-SCP) (1:1 ratio) | 525                    | 56.70                             | 7.1       | อะมิโน,<br>เมอร์แคปโต<br>และซิลานอล | 3.07             | 0.37             | ชอบน้ำและ<br>ไม่ชอบน้ำ |
| PAC                                                                           | 36.5<br>μm             | 980                               | 9.5       | คาร์บอนิล<br>ฟีนิล และอื่นๆ         | -                | -                | ไม่ชอบน้ำ              |

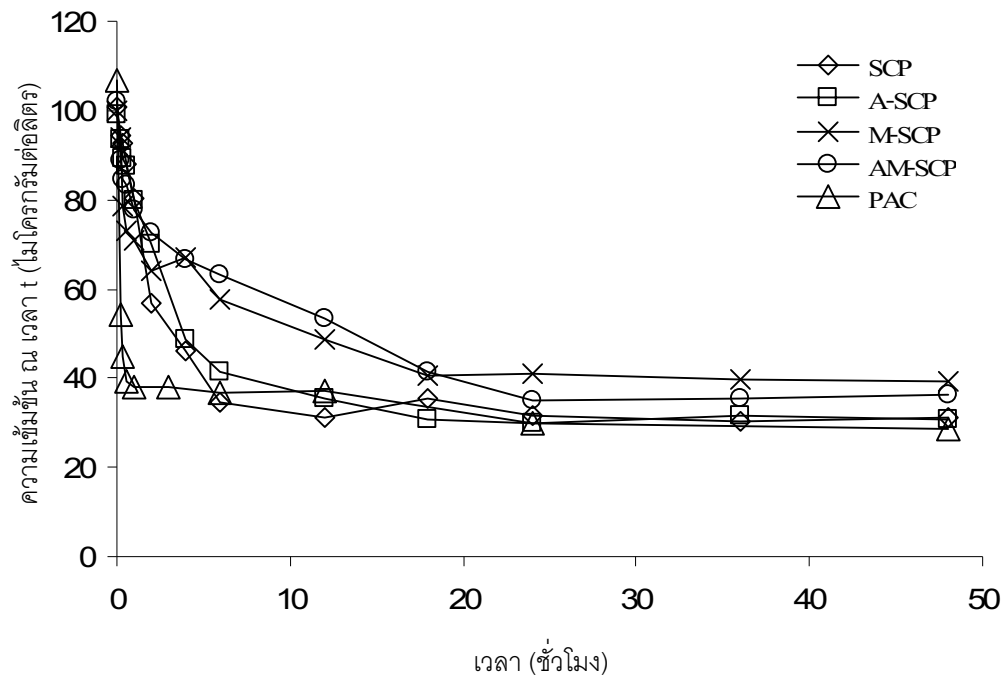
### 5.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์-พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ HAA5 แต่ละชนิด เพื่อหาเวลาที่ความเข้มข้นของสารเข้าสู่สมดุล โดยแปรค่าเวลาตั้งแต่ 0 – 48 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่เวลาที่สมดุล จากการทดลองพบว่า เวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับ HAA5 แต่ละชนิดของตัวกลางทุกชนิดมีระยะเวลาใกล้เคียงกันคือ 24 ชั่วโมง โดยที่การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 5 ชั่วโมงแรก และจะเริ่มเข้าสู่สมดุลที่ชั่วโมงที่ 20

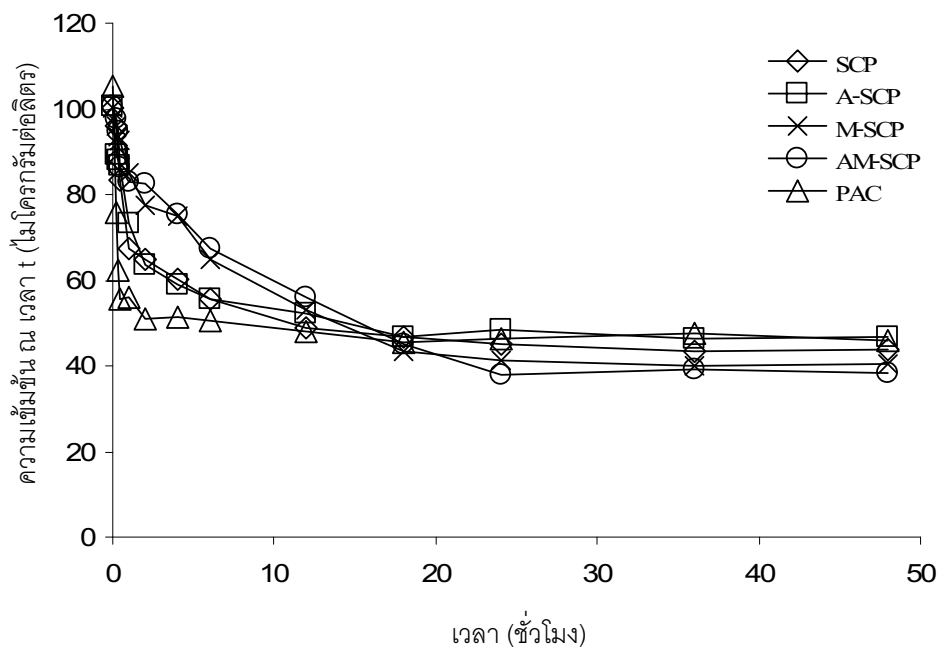


ภาพที่ 5.30 จลนพลศาสตร์การดูดซับ MCAA บนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

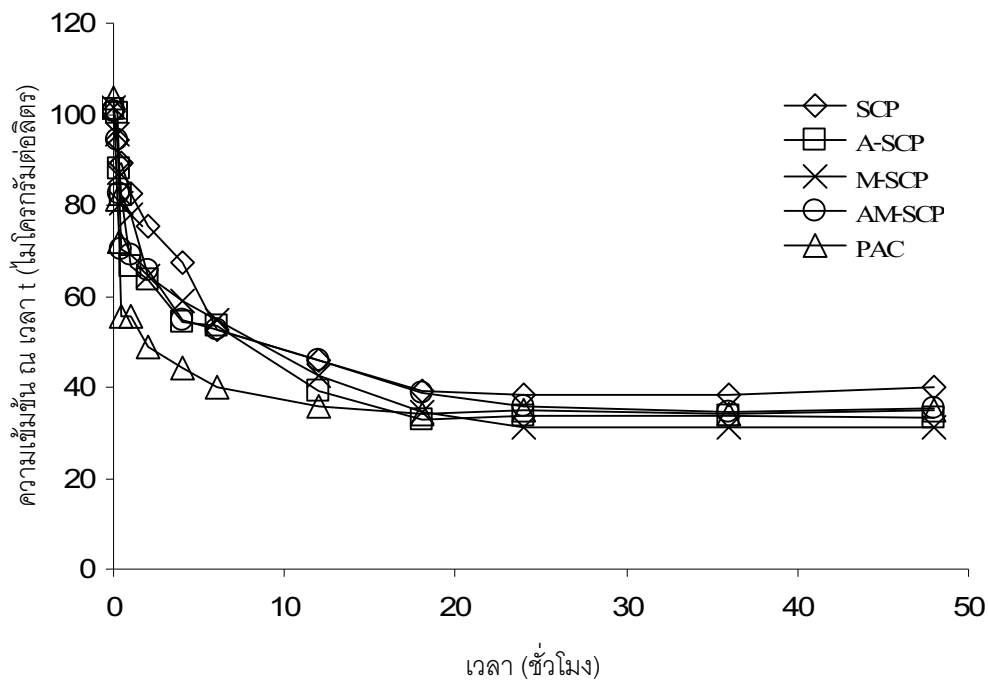
จากภาพที่ 5.30 แสดงถึงจลนพลศาสตร์การดูดซับ MCAA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ พบว่า ในช่วงแรกอัตราเร็วในการดูดซับ MCAA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดใกล้เคียงกัน เมื่อเรียงลำดับตามความเข้มข้นที่เวลาเข้าสู่สมดุลจากมากไปน้อย คือ AM-SCP, SCP, M-SCP, PAC และ A-SCP ตามลำดับ โดยที่ PAC มีอัตราการดูดซับเร็วในช่วงแรก และมีความเข้มข้นที่เวลาเข้าสู่สมดุลใกล้เคียงกับ A-SCP และเมื่อเวลาผ่านชั่วโมงที่ 20 ความเข้มข้นของ MCAA จึงเริ่มคงที่และเข้าสู่เวลาที่สมดุลในชั่วโมงที่ 24



ภาพที่ 5.31 จลนพลศาสตร์การดูดซับ DCAA บนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25\pm 2$  องศาเซลเซียส)

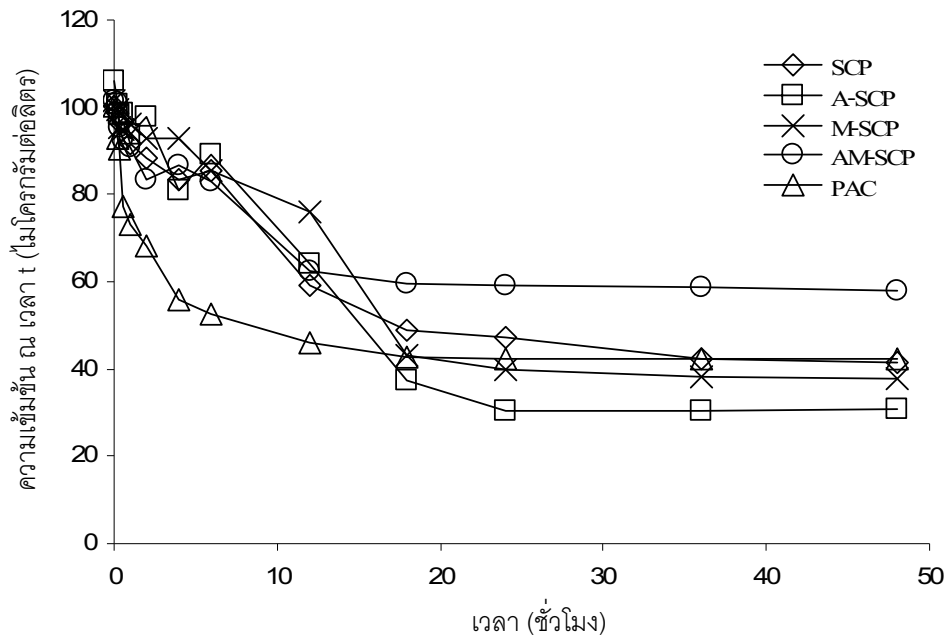


ภาพที่ 5.32 จลนพลศาสตร์การดูดซับ TCAA บนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25\pm 2$  องศาเซลเซียส)



**ภาพที่ 5.33** จลนพลศาสตร์การดูดซับ MBAA บนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากภาพที่ 5.31 – 5.33 แสดงถึงจลนพลศาสตร์การดูดซับ DCAA, TCAA และ MBAA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC พบว่า ในช่วงแรกอัตราเร็วในการดูดซับ DCAA, TCAA และ MBAA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดใกล้เคียงกัน และเริ่มเข้าสู่ความเข้มข้นที่เวลาสมดุลใกล้เคียงกันที่เวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 5.34 จลนพลศาสตร์การดูดซับ DBAA บนอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25±2 องศาเซลเซียส)

จากภาพที่ 5.34 แสดงถึงจลนพลศาสตร์การดูดซับ DBAA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC พบว่า ในช่วงแรกอัตราเร็วในการดูดซับ DBAA ด้วยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดใกล้เคียงกัน แต่ PAC มีอัตราในการดูดซับในช่วงแรกสูงที่สุด และเริ่มเข้าสู่ความเข้มข้นที่เวลาสมดุลใกล้เคียงกันที่เวลา 20 ชั่วโมง โดยที่ AM-SCP มีความเข้มข้น DBAA ที่เหลือ ณ เวลาสมดุลสูงที่สุด รองลงมาคือ SCP, M-SCP และ PAC ที่มีความเข้มข้น DBAA ที่เหลือ ณ เวลาสมดุลใกล้เคียงกัน และ A-SCP มีความเข้มข้น DBAA ที่เหลือ ณ เวลาสมดุลน้อยที่สุด

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับของกรดฮาลอะซีติกด้วยตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด โดยใช้แบบจำลอง Pseudo First Order ของ Lagergren และ Pseudo Second Order ซึ่งมีสมการการคำนวณดังสมการที่ 5.1 และ 5.2 ตามลำดับ

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 4.1$$



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 4.2$$

โดยที่  $q_e$  คือ ความสามารถในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกต่อน้ำหนักตัวกลางดูดซับที่  
สภาวะสมดุล ( $\mu\text{g/g}$ )

$q_t$  คือ ความสามารถในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกต่อน้ำหนักตัวกลางดูดซับที่  
เวลา  $t$  ( $\mu\text{g/g}$ )

$k_1$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็ว Pseudo first order ( $\text{h}^{-1}$ )

$k_2$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็ว Pseudo second order ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

ตารางที่ 5.10 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ pseudo-first order และ pseudo-second order

| Adsorbate | Adsorbent | Pseudo First order |                              | Pseudo second order |                                       |                                    | $q_{e,exp}$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | h<br>( $\mu\text{g/g h}$ ) |
|-----------|-----------|--------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
|           |           | $R^2$              | $k_1$<br>( $\text{h}^{-1}$ ) | $R^2$               | $k_2$<br>( $\text{g}/\mu\text{g h}$ ) | $q_{e,cal}$<br>( $\mu\text{g/g}$ ) |                                    |                            |
| MCAA      | SCP       | 0.7892             | 0.0369                       | 0.9466              | 0.0022                                | 36.23                              | 30.85                              | 2.89                       |
|           | A-SCP     | 0.9487             | 0.3632                       | 0.9773              | 0.0019                                | 48.54                              | 42.59                              | 4.48                       |
|           | M-SCP     | 0.9653             | 0.5928                       | 0.9988              | 0.0164                                | 34.48                              | 33.70                              | 19.50                      |
|           | AM-SCP    | 0.6055             | 0.0091                       | 0.9882              | 0.0183                                | 16.45                              | 21.38                              | 4.95                       |
|           | PAC       | 0.9378             | 2.3709                       | 0.9998              | 0.0319                                | 38.46                              | 37.95                              | 47.19                      |
| DCAA      | SCP       | 0.9787             | 0.4011                       | 0.9973              | 0.0091                                | 34.59                              | 36.36                              | 10.89                      |
|           | A-SCP     | 0.9943             | 0.2992                       | 0.9971              | 0.0076                                | 34.44                              | 35.84                              | 9.01                       |
|           | M-SCP     | 0.7932             | 0.0773                       | 0.9960              | 0.0106                                | 29.54                              | 31.25                              | 9.25                       |
|           | AM-SCP    | 0.8384             | 0.1238                       | 0.9900              | 0.0069                                | 33.52                              | 34.36                              | 7.75                       |
|           | PAC       | 0.7214             | 1.9966                       | 0.9766              | 0.0272                                | 38.60                              | 24.33                              | 40.54                      |
| TCAA      | SCP       | 0.944              | 0.1816                       | 0.9987              | 0.0128                                | 29.07                              | 27.56                              | 10.82                      |
|           | A-SCP     | 0.8752             | 0.2153                       | 0.9991              | 0.0179                                | 27.55                              | 26.03                              | 13.58                      |
|           | M-SCP     | 0.9683             | 0.1668                       | 0.9915              | 0.005                                 | 32.57                              | 29.82                              | 5.31                       |
|           | AM-SCP    | 0.9783             | 0.1117                       | 0.9849              | 0.004                                 | 33.67                              | 31.33                              | 4.53                       |
|           | PAC       | 0.6654             | 0.2213                       | 0.9997              | 0.0884                                | 29.50                              | 29.51                              | 76.92                      |
| MBAA      | SCP       | 0.8756             | 0.369                        | 0.9954              | 0.0074                                | 32.26                              | 31.07                              | 7.70                       |
|           | A-SCP     | 0.9389             | 0.1953                       | 0.9829              | 0.0576                                | 16.89                              | 33.69                              | 16.44                      |
|           | M-SCP     | 0.8059             | 0.3196                       | 0.9967              | 0.0074                                | 36.63                              | 35.19                              | 9.93                       |
|           | AM-SCP    | 0.9425             | 0.1502                       | 0.9976              | 0.0107                                | 33.67                              | 32.39                              | 12.13                      |
|           | PAC       | 0.926              | 0.3019                       | 0.9998              | 0.0022                                | 36.23                              | 34.38                              | 2.89                       |
| DBAA      | SCP       | 0.871              | 0.1119                       | 0.9635              | 0.0211                                | 11.75                              | 26.45                              | 2.91                       |
|           | A-SCP     | 0.7678             | 0.1326                       | 0.9463              | 0.0167                                | 14.45                              | 37.67                              | 3.49                       |
|           | M-SCP     | 0.9126             | 0.1727                       | 0.9389              | 0.0157                                | 12.75                              | 30.77                              | 2.55                       |
|           | AM-SCP    | 0.941              | 0.2432                       | 0.9636              | 0.0087                                | 17.39                              | 21.29                              | 2.63                       |
|           | PAC       | 0.9748             | 0.262                        | 0.999               | 0.0151                                | 29.85                              | 29.06                              | 13.45                      |

ผลการทดลองจากตารางที่ 5.10 แสดงถึงค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ pseudo-first order และ pseudo-second order ที่คำนวณจากสมการเส้นตรงของกราฟ ซึ่งพบว่าสมการการดูดซับของกรดฮาโลอะซีติก 5 ชนิด เป็นไปตามจลนพลศาสตร์การดูดซับแบบ pseudo-second order แม้ว่าสำหรับบางกรณี ค่า  $R^2$  สำหรับ pseudo-first order จะมีค่าสูง แต่เมื่อพิจารณาจากค่า  $q_e$  ที่คำนวณได้ ( $q_{e,cal}$ ) จากสมการ pseudo-first order แล้วพบว่า ไม่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ( $q_{e,exp}$ ) ในขณะที่ค่า  $q_e$  ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการ pseudo-second order มีค่าใกล้เคียงกับค่า  $q_e$  ทั้งหมดที่ได้จากการทดลองมาก จึงกล่าวได้ว่าแบบจำลองที่เหมาะสมคือ pseudo-second order

จากค่า  $k_2$  ในตารางที่ 5.10 คือค่าคงที่ของ pseudo-second order ที่บอกถึงอัตราเร็วในการดูดซับ ถ้าค่า  $k_2$  มาก แสดงว่า อัตราเร็วในการดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมการการดูดซับได้เร็วกว่า  $k_2$  ที่มีค่าน้อยกว่า ซึ่งจากการทดลอง การดูดซับ MCAA, DCAA และ TCAA ของ PAC พบว่ามีค่า  $k_2$  สูงกว่าตัวกลางดูดซับอนุภาคชนิดอื่น และเข้าสู่สมการเร็วกว่า ซึ่งตรงกับผลการทดลองที่ได้ ดังแสดงในภาพที่ 5.30 – 5.34 นอกจากนี้ค่า  $k_2$  ยังสามารถบอกถึงปริมาณตัวกลางดูดซับที่ต้องใช้ต่อปริมาณกรดฮาโลอะซีติกที่ถูกดูดซับต่อเวลา ถ้าค่า  $k_2$  มาก แสดงว่า การดูดซับด้วยตัวกลางดูดซับชนิดหนึ่ง ๆ เมื่อเวลาเข้าสู่สมการและมีปริมาณตัวถูกดูดซับเท่ากัน ตัวกลางดูดซับชนิดดังกล่าวต้องใช้ปริมาณมากกว่า ตัวกลางดูดซับที่มีค่า  $k_2$  น้อย ซึ่งจากตารางที่ 5.10 พบว่า การดูดซับกรดฮาโลอะซีติกทั้ง 5 ชนิดโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก มีค่า  $k_2$  น้อยกว่า PAC นั่นคือ ที่ปริมาณกรดฮาโลอะซีติกที่ถูกดูดซับที่เท่ากันจะใช้ปริมาณตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่น้อยกว่า PAC

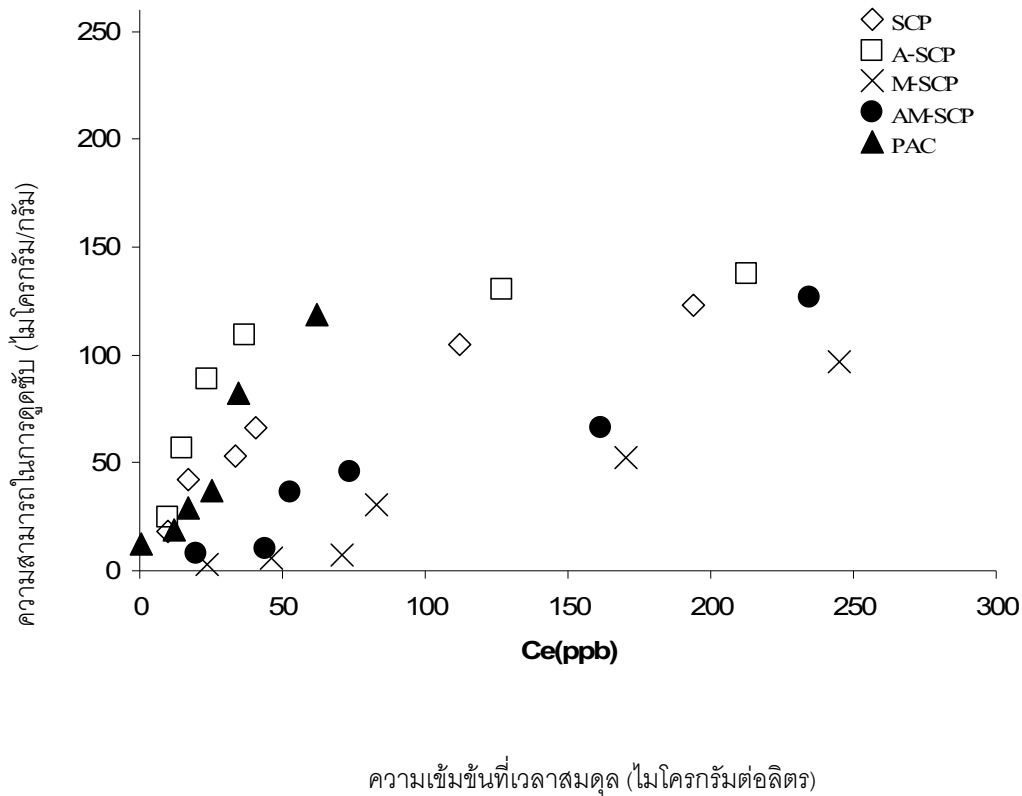
ค่าอัตราเร็วในการดูดซับเริ่มต้น หรือ ค่า  $h$  ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) จากการคำนวณ พบว่า PAC มีอัตราเร็วในการดูดซับเริ่มต้น MCAA, DCAA, TCAA และ DBAA สูงกว่าตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ ซึ่งเป็นไปตามผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 5.30 – 5.34 ส่วนผลการคำนวณการดูดซับ MBAA นั้นพบว่า A-SCP มีอัตราเร็วในการดูดซับเริ่มต้นสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 5.34 พบว่า อัตราเร็วในการดูดซับเริ่มต้นของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน จึงไม่สามารถกล่าวได้ว่า อัตราการดูดซับ MBAA โดยใช้ A-SCP เป็นไปตามค่าจากการคำนวณ

### 5.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ พบว่า ไอโซเทอร์มของการดูดซับของกรดแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะตัว ดังแสดงในภาพที่ 5.35 – 5.39 ซึ่งมีผลมาจากปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ ชนิดของกรดฮาโลเจนมีองค์ประกอบของโมเลกุลที่แตกต่าง และปริมาณอะตอมคลอรีนและโบรมีนในโครงสร้างของ HAA5 รวมถึงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดก็ยังมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับอีกด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

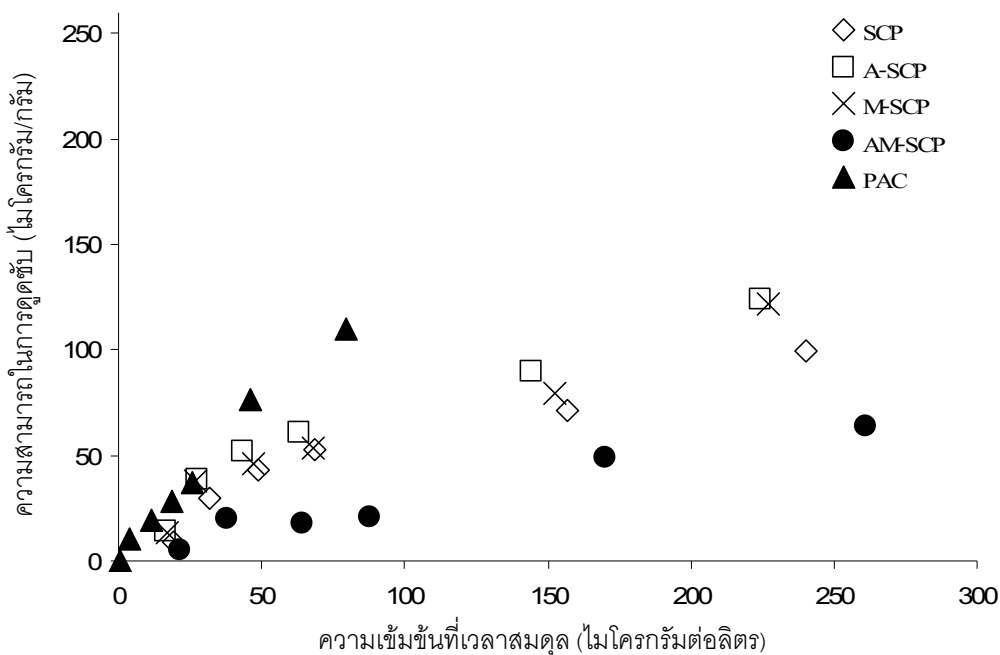
#### 5.2.3.1 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับต่อความสามารถในการ ดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

จากการทดลองการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิด โดยใช้ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดในช่วง pH 6.5 - 7.5 จะมีประจุบนพื้นผิวแตกต่างกันดังที่กล่าวในผลการศึกษาประจุบนพื้นผิวของอนุภาคแต่ละชนิด จากการคำนวณค่า  $pH_{zpc}$  ดังแสดงในภาพที่ 5.26 โดยที่ตัวกลางดูดซับ SCP ที่มีหมู่ซิลานอล (Si-OH) บนพื้นผิวและ M-SCP ที่มีหมู่เมอร์แคปโต (Si-R-SH) บนพื้นผิวนั้นมีประจุบนพื้นผิวเป็นลบ ส่วน A-SCP ที่มีหมู่อะมิโน (Si-R-NH<sub>2</sub>) บนพื้นผิวและ PAC มีประจุบนพื้นผิวเป็นบวก และ AM-SCP ที่มีการต่อติดทั้งหมู่อะมิโนและเมอร์แคปโตมีประจุบนพื้นผิวใกล้เคียงกับความเป็นกลาง สำหรับกรดฮาโลอะซิติกซึ่งเป็นสารที่มีค่า  $pK_a$  ต่ำ แสดงให้เห็นว่า มีความสามารถในการแตกตัวในน้ำได้ดี และเมื่อแตกตัวแล้วจะมีประจุเป็นลบ ซึ่งความแตกต่างของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดก็ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดต่างกัน



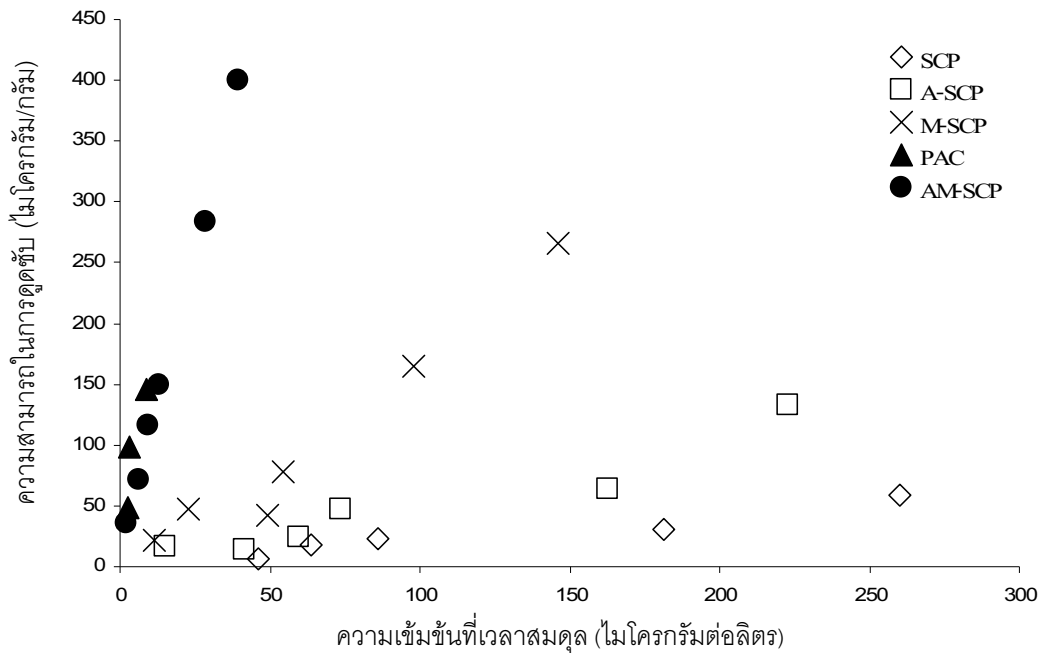
ภาพที่ 5.35 ประสิทธิภาพการดูดซับ MCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.35 พบว่า อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มีการต่อติดหมู่อะมิโนที่พื้นผิว (A-SCP) มีแนวโน้มความสามารถในการดูดซับ MCAA มากที่สุดโดยที่ในช่วงพีเอชที่ทำการทดลองประจุบนพื้นผิว A-SCP มีประจุเป็นบวก และเมื่อ MCAA แตกตัวจะมีประจุเป็นลบ จึงเกิดการดูดซับด้วยแรงทางไฟฟ้าที่จะดึงดูดระหว่างพื้นผิวที่มีประจุตรงกันข้ามกัน และที่พีเอชเป็นกลางหมู่อะมิโนบนพื้นผิวของ A-SCP จะได้รับโปรตอนทำให้มีไฮโดรเจนอะตอมที่พื้นผิวเพิ่มขึ้น จึงมีโอกาสดึงพันธะไฮโดรเจนกับ MCAA ได้อีกด้วย นอกจากนี้ อนุภาค SCP ก็สามารถดูดซับ MCAA ได้ดีเช่นกัน อาจเป็นเพราะหมู่ซิลานอล (Si-OH) ที่พื้นผิวทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของ MCAA และสำหรับ M-SCP ที่มีประจุบนพื้นผิวเป็นลบในช่วงพีเอชของการทดลองนั้น มีแนวโน้มความสามารถในการดูดซับน้อยที่สุดซึ่งเป็นผลมาจากแรงของประจุที่เหมือนกันจะผลักรัน และพันธะไฮโดรเจนที่เกิดกับหมู่ไฮดรอกซิลของ SCP และ A-SCP มีความแข็งแรงมากกว่าพันธะไฮโดรเจนที่เกิดกับหมู่เมอร์แคปโต ซึ่งอาจกล่าวสรุปได้ว่า การดูดซับ MCAA โดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดต่าง ๆ นั้นมีแรงทางไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจนเป็นแรงหลักที่ใช้ในการดูดซับ



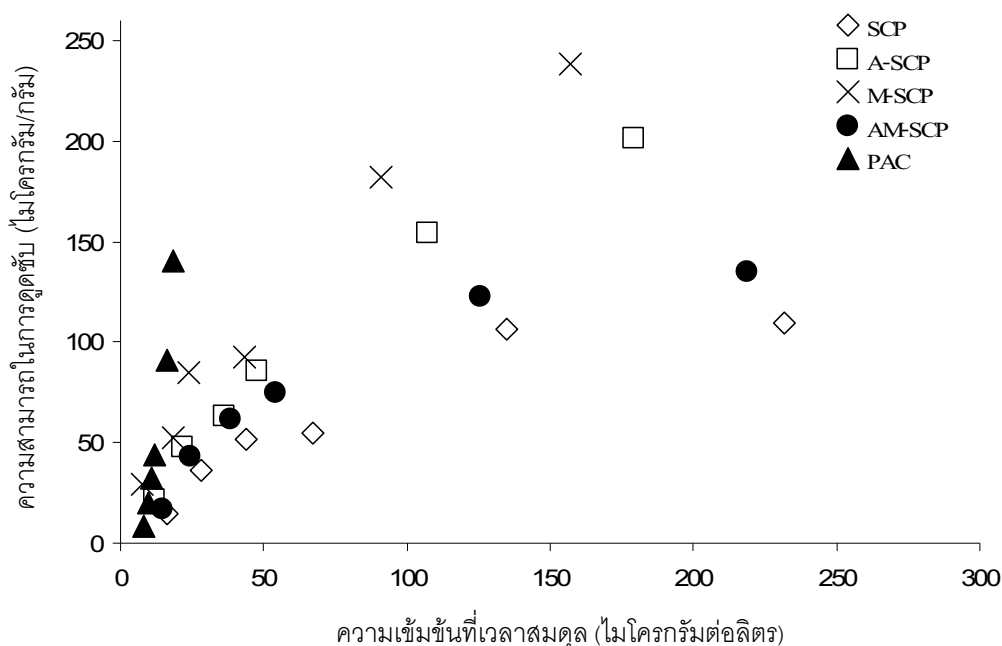
ภาพที่ 5.36 ประสิทธิภาพการดูดซับ DCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ชนิดต่าง ๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25±2 องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.36 พบว่า ความสามารถในการดูดซับ DCAA โดยใช้ตัวกลางดูดซับ SCP, A-SCP, M-SCP และ PAC มีแนวโน้มใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าในการดูดซับ DCAA ที่ความเข้มข้นต่ำ (0-300 ไมโครกรัมต่อลิตร) นั้นแรงทางไฟฟ้าไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยที่ A-SCP และ SCP มีความสามารถในการดูดซับสูงเช่นกัน ซึ่งพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ซิลานอลและหมู่อะมิโนของ SCP และ A-SCP น่าจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับมากกว่า ถึงแม้ว่า M-SCP ซึ่งเป็นตัวกลางดูดซับที่ไม่ชอบน้ำแต่กลับมีความสามารถในการดูดซับใกล้เคียงกับ A-SCP และ SCP อาจจะเป็นผลมาจากหมู่ซิลานอลที่ยังคงมีอยู่ในโครงสร้างของตัวกลางดูดซับจึงส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของ M-SCP และสำหรับ AM-SCP มีความสามารถในการดูดซับ DCAA น้อยที่สุด



**ภาพที่ 5.37** ประสิทธิภาพการดูดซับ TCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

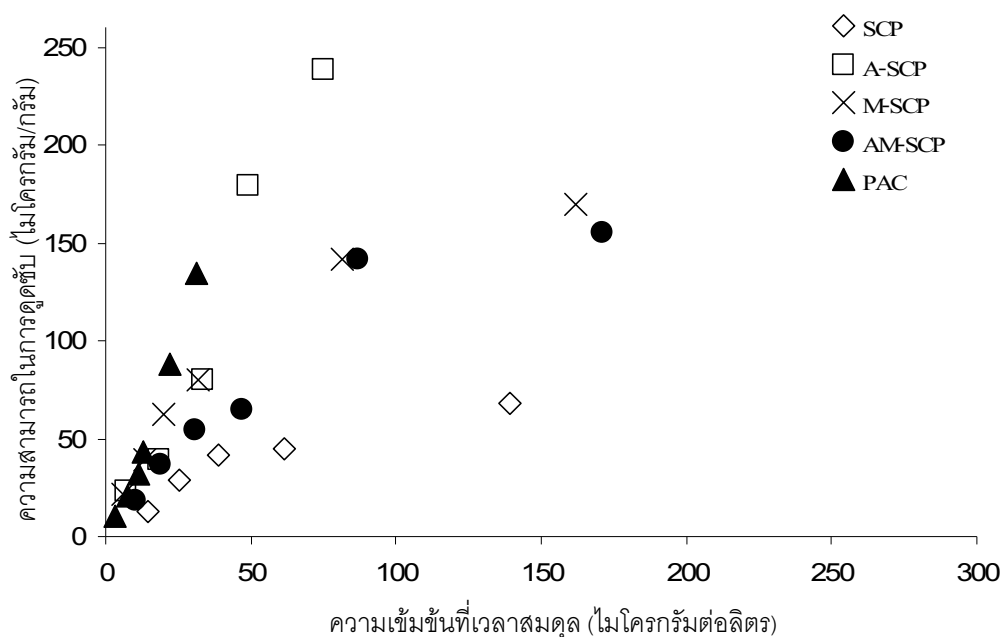
จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.37 พบว่า อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่มีการต่อติดทั้งหมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต (AM-SCP) มีความสามารถในการดูดซับ TCAA ใกล้เคียงกับ PAC อาจจะเป็นเพราะเมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ทำให้ความสามารถในการดูดซับดีกว่าอนุภาคที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชันเดียว ประกอบกับโครงสร้างโมเลกุลของ TCAA ที่มีอะตอมคลอรีนมากถึง 3 อะตอม ซึ่งอาจส่งผลทำให้เกิดความเกะกะทางโครงสร้าง ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ TCAA สูงขึ้นอย่างเด่นชัด และสำหรับตัวกลางดูดซับที่มีความชอบน้ำสูง (SCP และ A-SCP) กลับมีความสามารถในการดูดซับได้ไม่ดีเท่ากับตัวกลางดูดซับที่ไม่ชอบน้ำ (M-SCP) จึงอาจกล่าวได้ว่าความชอบน้ำของตัวกลางดูดซับไม่ใช่แรงหลักในการดูดซับ TCAA โดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก รวมถึงผลของแรงทางไฟฟ้าที่จะดึงดูดระหว่างประจุที่ตรงกันข้ามกันก็ไม่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ จึงอาจกล่าวได้ว่า แรงทางไฟฟ้าก็ไม่ได้เป็นแรงหลักในการดูดซับ TCAA เช่นกัน



ภาพที่ 5.38 ประสิทธิภาพการดูดซับ MBAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.38 พบว่า M-SCP มีแนวโน้มความสามารถในการดูดซับ MBAA ได้ดี โดยที่ช่วงพีเอชของการทดลอง สภาพประจุบนพื้นผิวของ M-SCP เป็นลบ จึงอาจกล่าวได้ว่า แรงที่ใช้ในการดูดซับ MBAA ไม่ใช่แรงทางไฟฟ้าซึ่งจะดึงดูดกันระหว่างพื้นผิวที่มีประจุตรงกันข้ามกัน ทั้งนี้อาจเกิดจากความไม่ชอบน้ำของ M-SCP ที่ทำให้มีความสามารถในการดูดซับ MBAA ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำมากกว่ากรดฮาโลอะซิติกตัวอื่น ๆ อีกทั้งลักษณะการดูดซับของ M-SCP สอดคล้องกับไอโซเทอร์มการดูดซับแบบฟรอนด์ลิช ซึ่งเป็นการดูดซับแบบเรียงซ้อนกันหลายชั้นด้วยพันธะอ่อน ๆ ของตัวถูกดูดซับ ทำให้ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับ MBAA สูงกว่าอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดอื่น ๆ



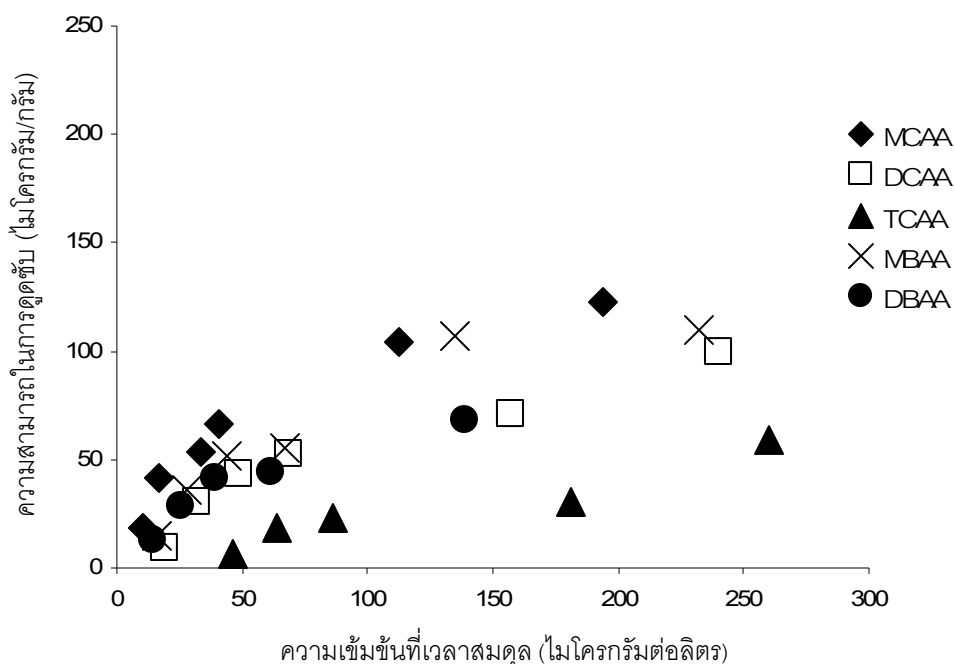


ภาพที่ 5.39 ประสิทธิภาพการดูดซับ DBAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่างๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.39 พบว่า PAC, A-SCP M-SCP และ AM-SCP มีความสามารถในการดูดซับ DBAA ได้ใกล้เคียงกัน และ SCP มีความสามารถในการดูดซับได้น้อยที่สุด ซึ่งการดูดซับ DBAA โดยใช้ A-SCP น่าจะเป็นแนวทางไฟฟ้าที่มีความสำคัญต่อการดูดซับ จากผลการทดลองยังแสดงให้เห็นการต่อต้านหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ DBAA

### 5.2.3.2 ผลของโครงสร้างของ HAA5 แต่ละชนิดต่อความสามารถในการดูดซับ

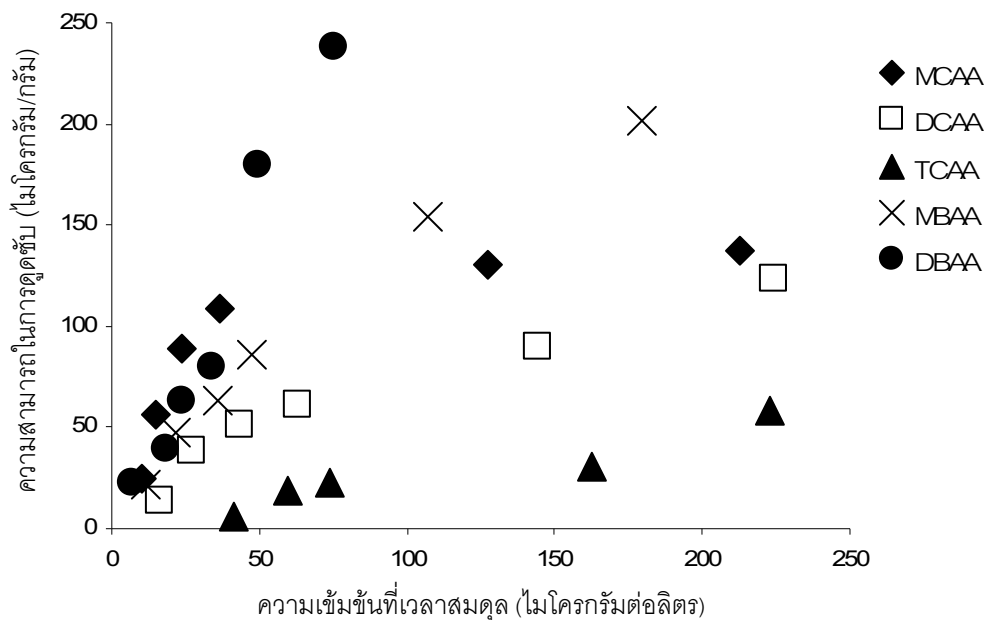
จากผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกจากหัวข้อข้างต้น จะสังเกตเห็นว่า ความสามารถในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกแต่ละชนิดด้วยตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดไม่มีความสัมพันธ์กัน ส่วนหนึ่งเป็นเพราะลักษณะโครงสร้างที่ต่างกันของกรดฮาลอะซีติก ทั้งในด้านของชนิดของธาตุฮาโลเจนที่แตกต่างกัน ได้แก่ คลอรีน และโบรมีน และจำนวนอะตอมฮาโลเจนในโมเลกุล



ภาพที่ 5.39 ความสามารถในการดูดซับ HAA5 ด้วย SCP (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.39 พบว่า ตัวกลางดูดซับ SCP มีความสามารถในการดูดซับ MCAA สูงที่สุด รองลงมาคือ MBAA, DCAA, DBAA และน้อยที่สุดคือ TCAA ซึ่งอาจอธิบายได้ถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลที่ต่างกันก็ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยแปรผันตามจำนวนธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลกรดฮาโลอะซิดิก ซึ่งจำนวนอะตอมฮาโลเจนน้อยและมีมวลโมเลกุลต่ำกว่าจะถูกดูดซับได้ดีกว่ากรดฮาโลอะซิดิกที่มีจำนวนอะตอมฮาโลเจนมากและมีมวลโมเลกุลสูง และโครงสร้างกรดฮาโลอะซิดิกที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพสูงกว่าชนิดที่มีโบรมีนอะตอม ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงลำดับความสำคัญของปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิดิกด้วย SCP อาจจะกล่าวได้ว่า ปัจจัยที่สำคัญลำดับแรกคือ จำนวนอะตอมฮาโลเจนในโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิดิก จะสังเกตได้ว่า MCAA และ MBAA สามารถดูดซับได้ดีกว่า DCAA, DBAA และ TCAA ที่มีจำนวนอะตอมเพิ่มขึ้น โดยที่ความสามารถในการดูดซับจะแปรผกผันกับจำนวนอะตอมฮาโลเจนในโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิดิก จำนวนอะตอมฮาโลเจนน้อยจะมีความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่าจำนวนอะตอมฮาโลเจนมาก ปัจจัยต่อมาคือ ชนิดของฮาโลเจนองค์ประกอบในโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิดิก โดยที่กรดฮาโลอะซิดิกที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการดูดซับสูงกว่ากรดฮาโลอะซิดิกที่มีโบรมีนอะตอมเป็นองค์ประกอบ และปัจจัยสุดท้ายคือ

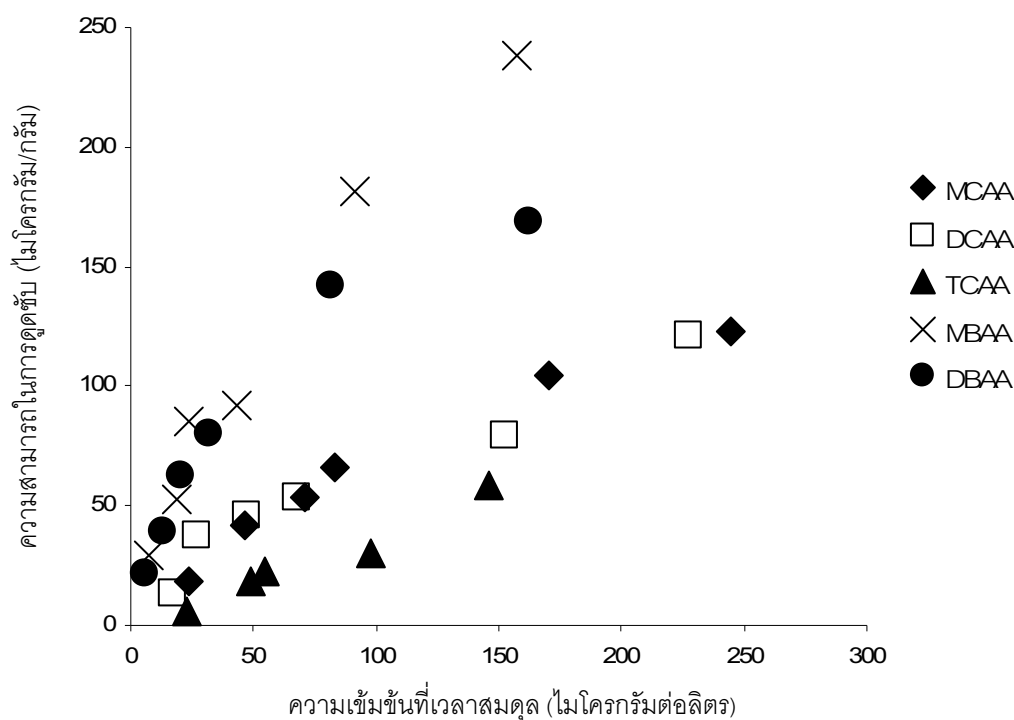
มวลโมเลกุลของกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิดซึ่งพบว่า ความสามารถในการดูดซับจะแปรผกผันกับมวลโมเลกุลของกรดฮาโลอะซีติก นั่นคือ มวลโมเลกุลน้อยจะมีความสามารถในการดูดซับมากกว่ามวลโมเลกุลสูง



ภาพที่ 5.40 ความสามารถในการดูดซับ HAA5 ด้วย A-SCP (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

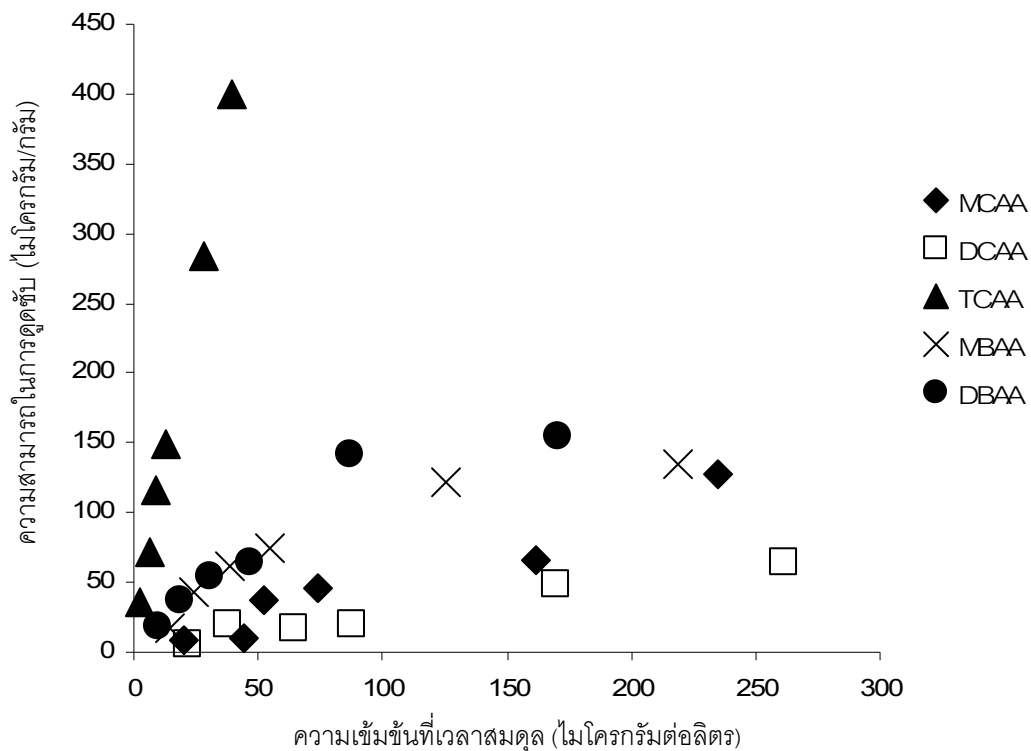
จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.40 พบว่า ความสามารถในการดูดซับของ A-SCP ในช่วงความเข้มข้นต่ำนั้น MCAA, MBAA และ DBAA มีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อความเข้มข้นที่สูงขึ้น A-SCP จะมีความสามารถในการดูดซับ DBAA สูงที่สุด รองลงมาคือ MBAA, MCAA, DCAA และที่น้อยที่สุดคือ TCAA เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิดที่มีผลต่อการดูดซับของ A-SCP แล้ว พบว่า ปัจจัยสำคัญอันดับแรกคือ ชนิดของฮาโลเจนองค์ประกอบในโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซีติก โดยที่กรดฮาโลอะซีติกที่มีโบรมีนอะตอมเป็นองค์ประกอบจะถูกดูดซับได้ดีกว่ากรดฮาโลอะซีติกที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบ และเมื่อพิจารณาถึงปัจจัยเรื่องจำนวนอะตอมฮาโลเจนในโครงสร้างของกรดฮาโลอะซีติกแล้ว พบว่า ความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกที่มีโบรมีนอะตอมเป็นองค์ประกอบจะแปรผันตามจำนวนอะตอมโบรมีน นั่นคือ จำนวนอะตอมโบรมีนสูงจะถูกดูดซับมากกว่าจำนวนอะตอมโบรมีนน้อย ส่วนความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบของ A-SCP นั้นจะแปรผกผันกับจำนวนอะตอมคลอรีน นั่นคือ จำนวนอะตอมคลอรีนสูงจะ

ถูกดูดซับน้อยกว่าจำนวนอะตอมคลอรีนมาก และนอกจากนี้ยังอาจกล่าวได้ว่า การเรียงลำดับความมากน้อยของมวลโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติกไม่ได้มีความสัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับของ A-SCP



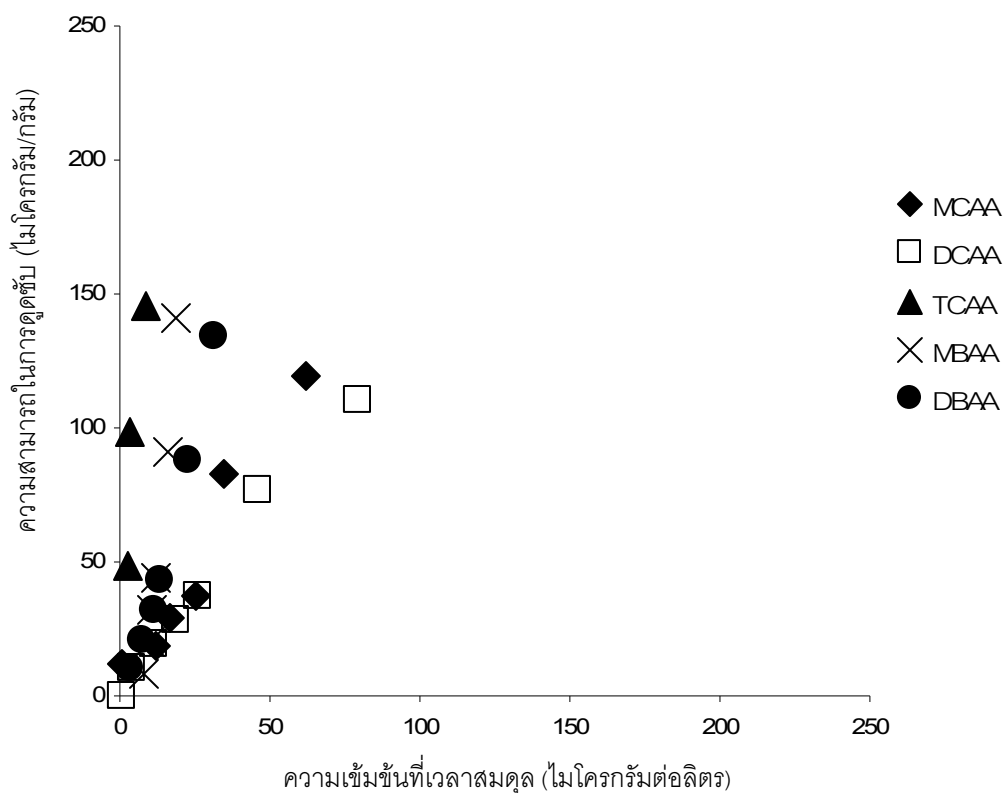
ภาพที่ 5.40 ความสามารถในการดูดซับ HAA5 ด้วย M-SCP (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.40 พบว่า ตัวกลางดูดซับ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกที่มีโบรมีนอะตอมเป็นองค์ประกอบ (MBAA และ DBAA) มากกว่ากว่ากรดฮาโลอะซิติกที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบ (MCAA, DCAA และ TCAA) ซึ่งชนิดของอะตอมฮาโลเจนในโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกมีผลต่อการดูดซับ และเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการดูดซับ MBAA และ DBAA พบว่าไม่มีความแตกต่างกัน เช่นเดียวกับความสามารถในการดูดซับ MCAA, DCAA และ TCAA ซึ่งไม่มีความแตกต่างกัน อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า จำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนในโครงสร้างของกรดฮาโลอะซิติกไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของ M-SCP



ภาพที่ 5.41 ความสามารถในการดูดซับ HAA5 ด้วย AM-SCP (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25\pm 2$  องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.41 พบว่า ตัวกลางดูดซับ AM-SCP มีความสามารถในการดูดซับ TCAA มากที่สุด โดยที่มีความสามารถในการดูดซับ DBAA, MBAA, MCAA และ DCAA ใกล้เคียงกัน อาจเป็นผลมาจากลักษณะโครงสร้างของ TCAA ซึ่งมีมวลโมเลกุลมากอันดับ 2 ในกลุ่มของกรดฮาโลอะซีติกและมีจำนวนอะตอมฮาโลเจนมากที่สุด คือ 3 อะตอม ทำให้เพิ่มความเกาะเกาะของโครงสร้างโมเลกุลส่งผลทำให้การดูดซับบนพื้นผิวที่มีความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชัน เช่น AM-SCP มีค่าสูงเช่นเดียวกับในกรณีของ PAC ดังแสดงในภาพที่ 5.42

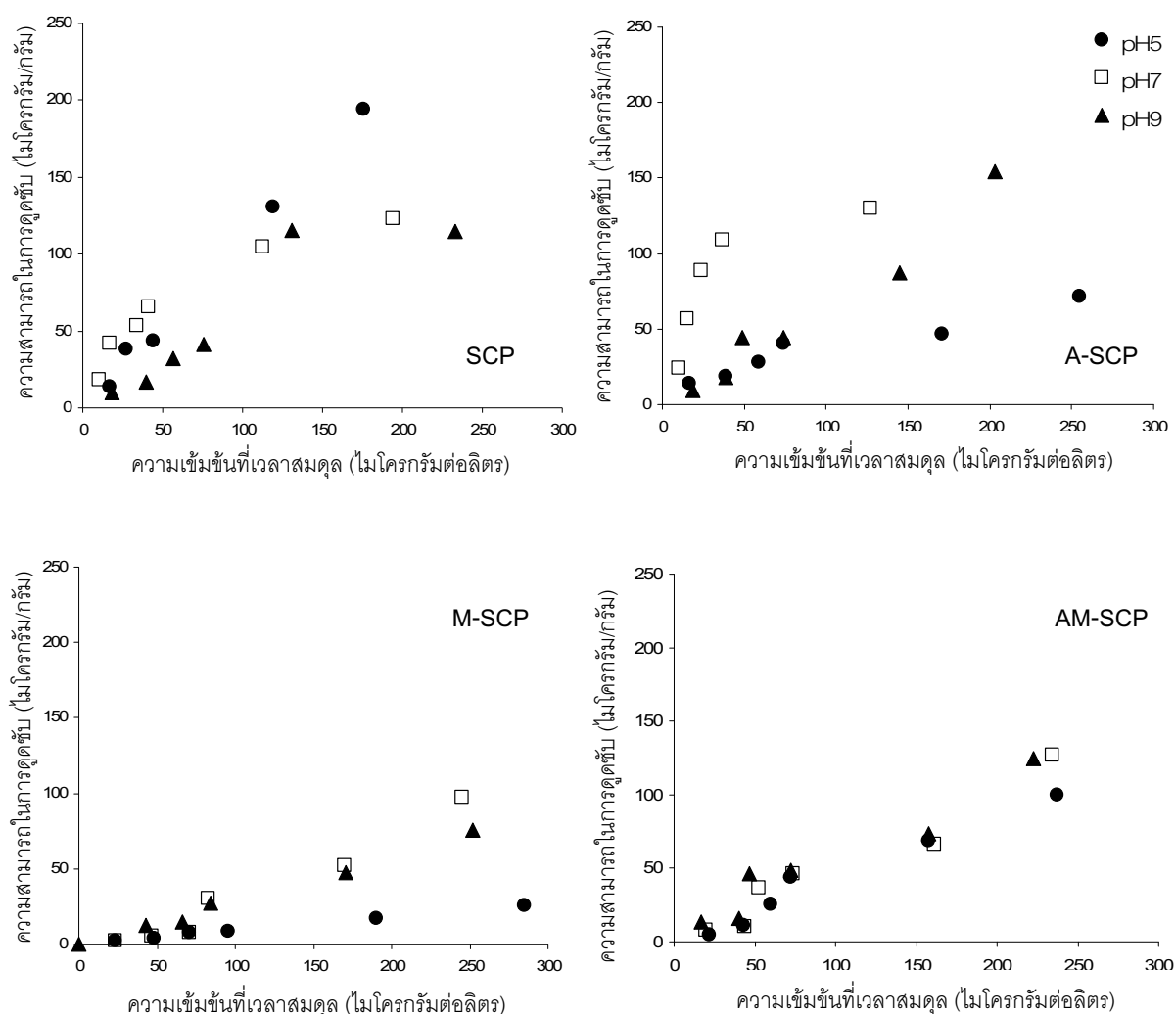


ภาพที่ 5.42 ความสามารถในการดูดซับ HAA5 ด้วย PAC (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส)

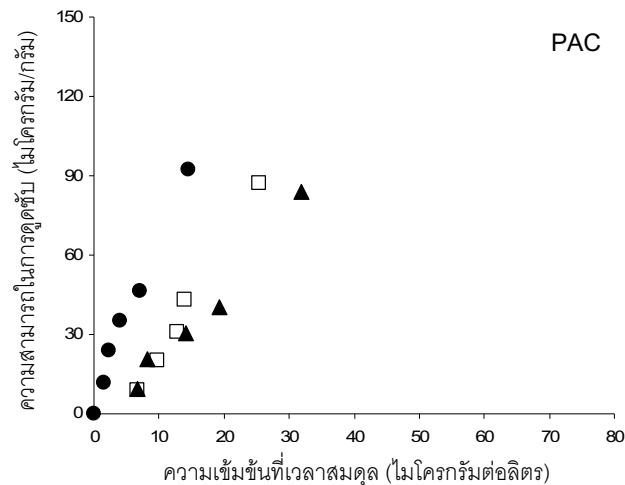
จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.42 พบว่า ตัวกลางดูดซับ PAC มีความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดย PAC สามารถดูดซับ TCAA ได้ดี ตามด้วย MBAA, DBAA, MCAA และ DCAA ตามลำดับ โดยที่กรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการดูดซับมากกว่ากรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ และความสามารถในการดูดซับของกรดฮาโลอะซิติกทั้งสองกลุ่มแปรผกผันกับจำนวนฮาโลเจนอะตอมในโครงสร้างโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติก นั่นคือ จำนวนฮาโลเจนอะตอมสูงจะมีความสามารถในการดูดซับน้อยกว่าจำนวนฮาโลเจนอะตอมน้อย ยกเว้น TCAA ที่ไม่พบความสัมพันธ์ของปัจจัยทางด้านลักษณะโครงสร้างโมเลกุล ไม่ว่าจะเป็นปัจจัยของชนิดของฮาโลเจนองค์ประกอบในโครงสร้าง และปัจจัยของจำนวนอะตอมฮาโลเจน รวมถึงปัจจัยของมวลโมเลกุลของกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิด ซึ่งอาจเกิดจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนอะตอมคลอรีน และความเกะกะของโครงสร้างโมเลกุลที่สอดคล้องกับความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ PAC

### 5.2.3.3 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ HAA5

จากการศึกษาการดูดซับกรดฮาลอะซีติกแต่ละชนิด โดยมีการแปรค่าพีเอชของสารละลายเป็น 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ดังแสดงในภาพที่ 5.43 – 5.47 พบว่า ในบางกรณีพีเอชของสารละลายมีผลต่อการดูดซับกรดฮาลอะซีติก บนตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แม้พีเอชที่ลดลงจะทำให้ประจุบนพื้นผิวมีความเป็นบวกมากขึ้นก็ตาม และบางกรณีไม่พบความสัมพันธ์ที่ชัดเจนของพีเอชต่อการดูดซับกรดฮาลอะซีติกโดยใช้ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก



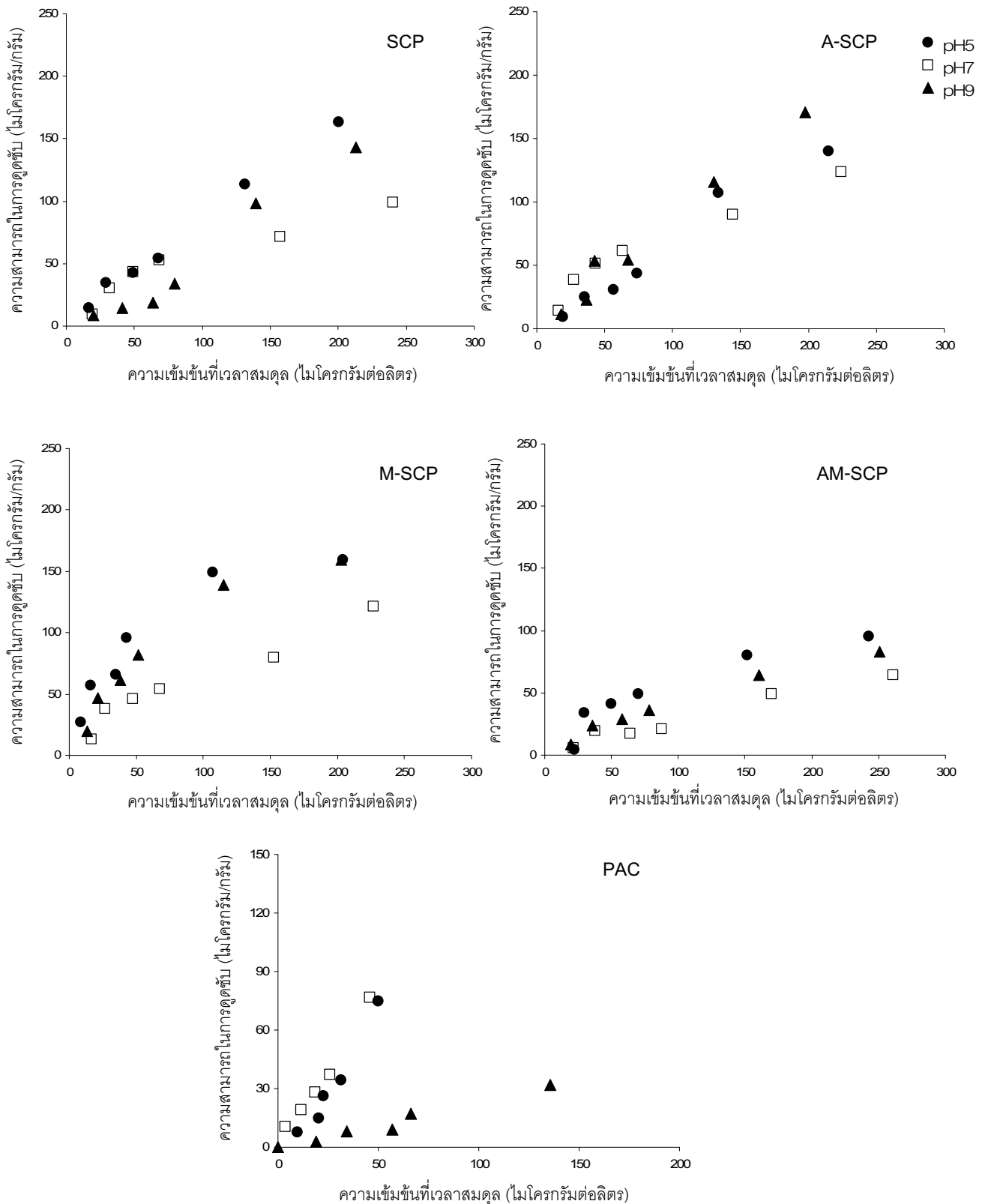
ภาพที่ 5.43 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ



ภาพที่ 5.43 (ต่อ) ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC

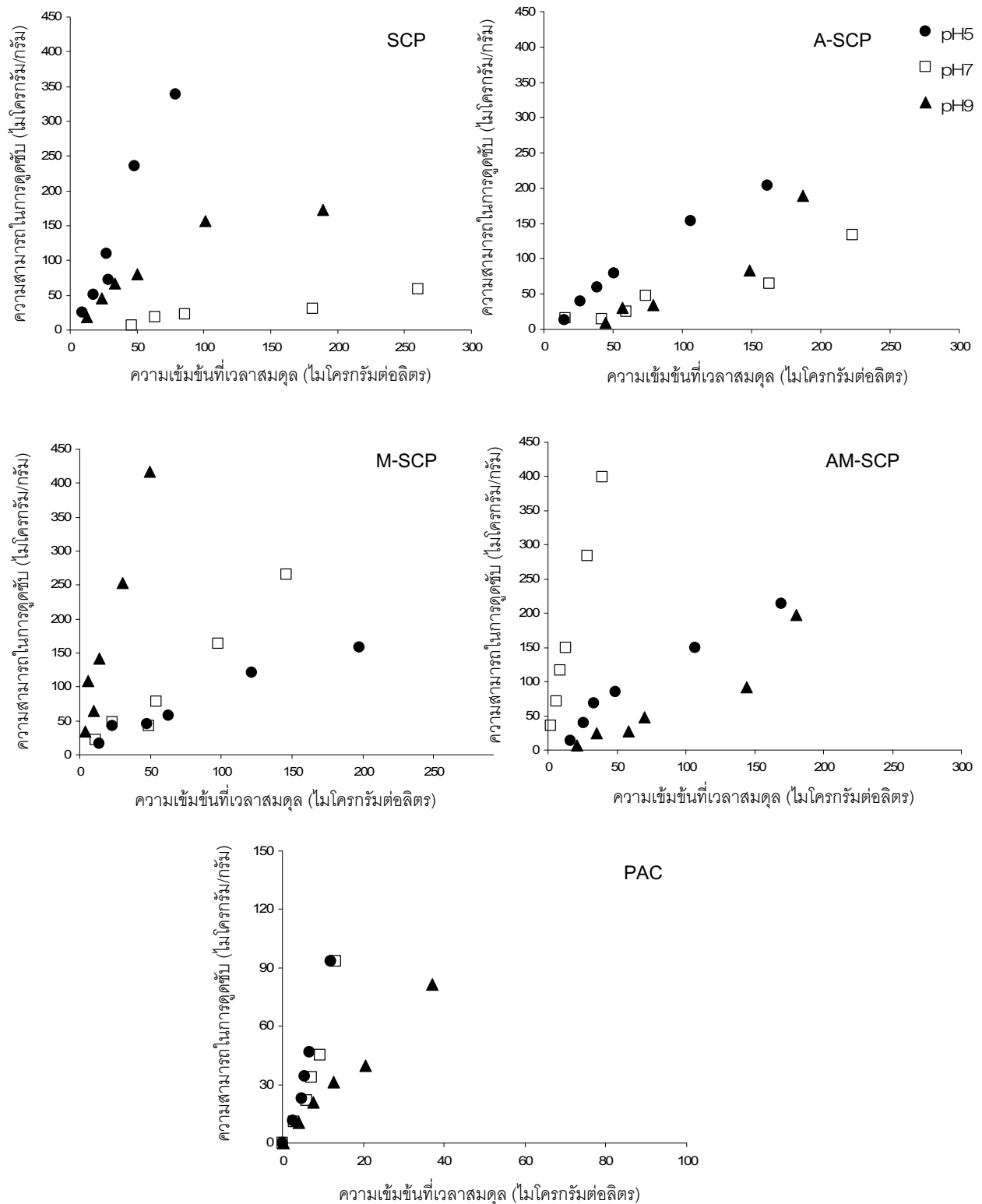
จากภาพที่ 5.43 พบว่า เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงพีเอชของสารละลายแล้ว ความสามารถในการดูดซับ MCAA ของ SCP และ AM-SCP ไม่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งกล่าวได้ว่า ไม่มีความสัมพันธ์ของพีเอชของสารละลายกับความสามารถในการดูดซับ MCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทุกชนิด แต่สำหรับกรณี PAC พบว่าที่พีเอชเท่ากับ 5 ความสามารถในการดูดซับ MCAA มากกว่าที่พีเอชเท่ากับ 7 และ 9 เนื่องจากพีเอชที่ลดลงทำให้ประจุบนพื้นผิวของ PAC มีความหนาแน่นของประจุบวกมากขึ้นเป็นผลให้มีความสามารถในการดูดซับ MCAA ที่แตกตัวในสารละลายเป็นประจุลบได้มากขึ้น รวมถึงผลของพันธะไฮโดรเจนที่อาจจะเกิดจากโปรตอนที่ถูกไฮดรอกซิลได้รับเมื่อพีเอชของสารละลายลดลง ในกรณี A-SCP และ M-SCP พบว่า ความสามารถในการดูดซับที่พีเอช 5 มีค่าต่ำที่สุด ซึ่งอาจเกิดจากผลกระทบของประจุบวกของไฮโดรเนียมไอออนในน้ำทำให้การดูดซับบนพื้นผิวดังกล่าวลดลง แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง MCAA กับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิว SCP ซึ่งมีความแข็งแรงสูงกว่าหมู่อะมิโนและเมอร์แคปโตของ A-SCP และ M-SCP ตามลำดับ ทำให้ผลกระทบของพีเอชไม่เด่นชัด ส่วนกรณีของ AM-SCP พบว่า ความหลากหลายของหมู่ฟังก์ชันอาจจะมีผลกระทบรุนแรงมากกว่าผลกระทบจากค่าพีเอช





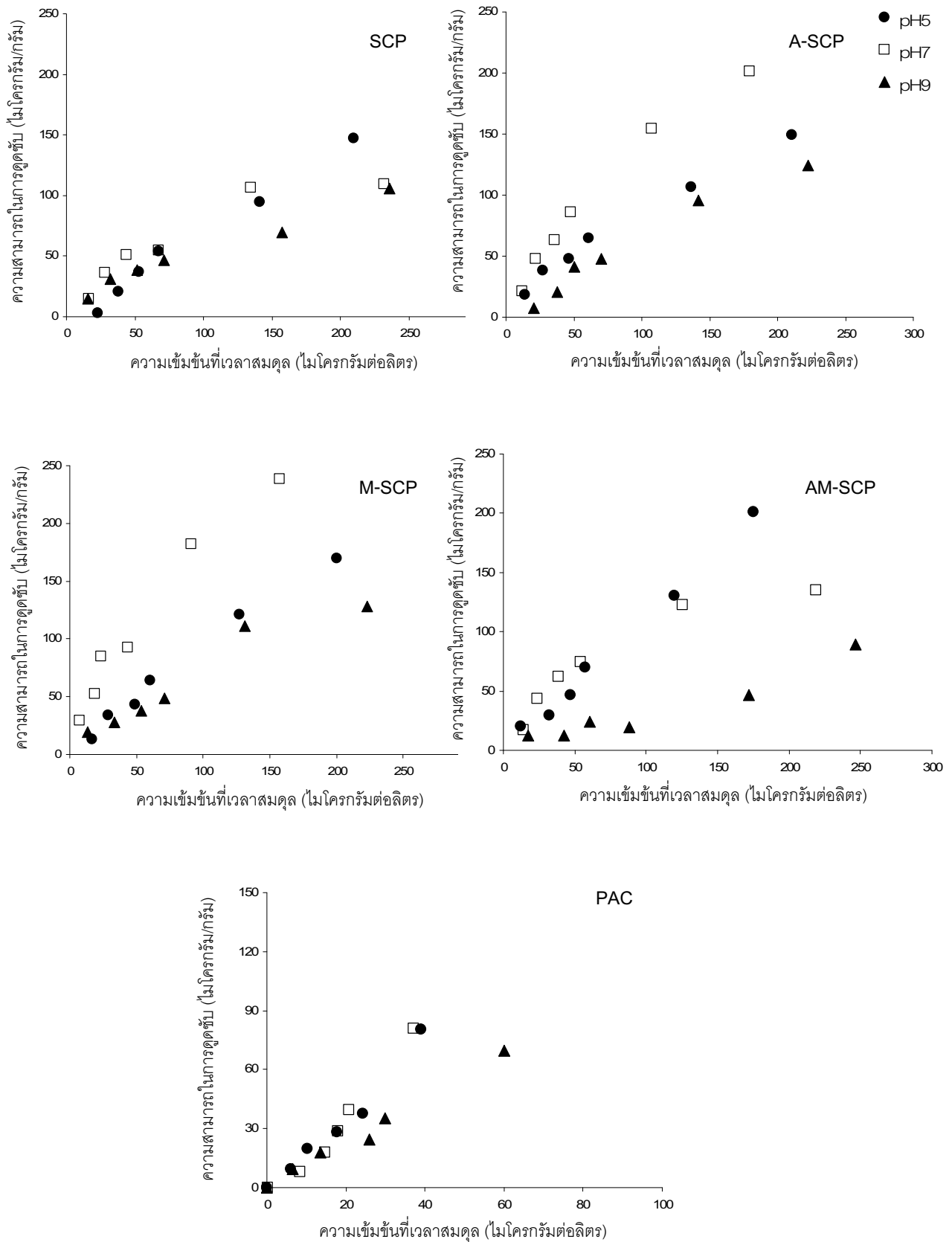
ภาพที่ 5.44 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ DCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์-พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC

จากภาพที่ 5.44 พบว่า การเปลี่ยนแปลงพีเอชของสารละลายไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ DCAA ของตัวกลางดูดซับ SCP และ A-SCP ส่วนกรณี AM-SCP และ M-SCP พบว่า ที่พีเอชเท่ากับ 7 AM-SCP มีความสามารถในการดูดซับ DCAA ได้น้อยกว่าที่พีเอช 5 และ 9 เนื่องจากที่ช่วงพีเอชเป็นกลางสภาพประจุบนพื้นผิวของ AM-SCP และ M-SCP เป็นกลางซึ่งอาจทำให้มีความสามารถในการดูดซับ DCAA ที่มีประจุลบได้ต่ำ และเมื่อพีเอชลดลงเป็น 5 ประจุบนพื้นผิวของ AM-SCP และ M-SCP เป็นบวกจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อพีเอชของสารละลายลดลงหมู่อะมิโนและหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของ AM-SCP และ M-SCP จะได้รับโปรตอนทำให้อาจจะเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการดูดซับ DCAA ที่พีเอช 9 ของ AM-SCP และ M-SCP มีสูงซึ่งขัดแย้งกับแรงผลักระหว่างประจุและพันธะไฮโดรเจน ซึ่งสาเหตุในการดูดซับยังไม่เป็นที่แน่ชัด สำหรับ PAC ที่พีเอช 5 และ 7 มีความสามารถในการดูดซับ DCAA ใกล้เคียงกัน เป็นเพราะเมื่อพีเอชของสารละลายลดลงทำให้ความเป็นประจุบวกของพื้นผิวมีมากขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ และที่พีเอช 9 มีความเป็นประจุบวกของพื้นผิวลดลงทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยด้วย



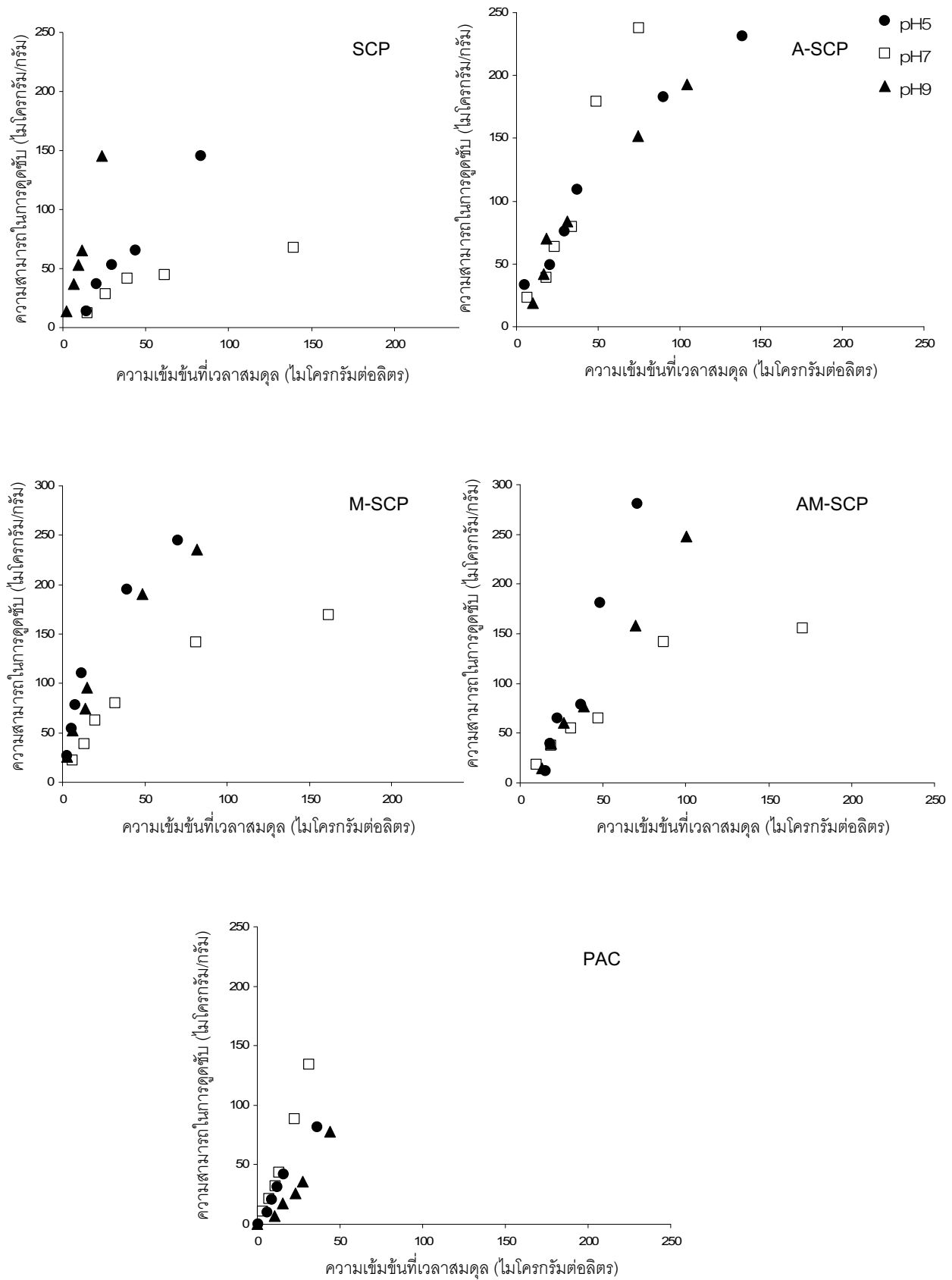
ภาพที่ 5.45 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ TCAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์-พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC

จากภาพที่ 5.45 พบว่า ที่พีเอชเท่ากับ 5 ตัวกลางดูดซับ SCP และ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับมากกว่าที่พีเอช 7 และ 9 ซึ่งเป็นผลจากประจุบนพื้นผิวและไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างค่าพีเอช 7 และ 9 กับความสามารถในการดูดซับ TCAA ส่วน M-SCP และ AM-SCP ไม่พบความสัมพันธ์ของความสามารถในการดูดซับกับพีเอชของสารละลาย โดยที่ M-SCP จะดูดซับได้ดีที่พีเอช 9 และดูดซับได้น้อยที่พีเอช 5 แต่ AM-SCP ดูดซับได้ดีที่พีเอช 7 และดูดซับได้น้อยที่พีเอช 9 จึงอาจกล่าวได้ว่าความสามารถในการดูดซับ TCAA ไม่ได้ขึ้นอยู่กับประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ AM-SCP และ M-SCP เพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ ความซับซ้อนของหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นของตัวกลางดูดซับ AM-SCP จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับสูง สำหรับ PAC นั้นพบว่า ที่พีเอช 5 และ 7 PAC มีความสามารถในการดูดซับ TCAA ใกล้เคียงกัน และที่พีเอช 9 มีความสามารถในการดูดซับน้อยที่สุด ซึ่งเมื่อพีเอชของสารละลายลดลงทำให้ความเป็นประจุบวกของพื้นผิวมีมากขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ และที่พีเอช 9 ความเป็นประจุบวกของพื้นผิวลดลงทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยด้วย เช่นเดียวกัน DCAA



ภาพที่ 5.46 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ MBAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์-พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC

จากภาพที่ 5.46 พบว่า การเปลี่ยนแปลงพีเอชของสารละลายไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ MBAA ของตัวกลางดูดซับ SCP และ PAC อย่างมีนัยสำคัญ ขณะที่ A-SCP และ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับ MBAA ได้ดีที่พีเอชเท่ากับ 7 ส่วนที่พีเอช 5 และ 9 มีความสามารถในการดูดซับไม่แตกต่างกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า A-SCP แรงทางไฟฟ้าไม่มีความสัมพันธ์กับความสามารถในการดูดซับ ส่วนความสามารถในการดูดซับ MBAA ของ M-SCP อาจกล่าวได้ว่าแรงทางไฟฟ้าไม่ใช่แรงหลักในการดูดซับ ซึ่งความไม่ชอบน้ำของ M-SCP น่าจะมีความสำคัญมากกว่าจึงทำให้ที่พีเอช 7 M-SCP ดูดซับได้มากกว่าแรงของประจุบนพื้นผิวที่พีเอช 5 และสำหรับตัวกลางดูดซับ AM-SCP นั้นพบว่า ที่พีเอช 5 และ 7 มีความสามารถในการดูดซับ MBAA ไม่แตกต่างกันซึ่งอาจกล่าวได้ว่า ผลของแรงทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อพีเอช 5 มีความสำคัญใกล้เคียงกับการเกิดพันธะไฮโดรเจนของหมู่ซิลานอลและอะมิโนในโครงสร้างของ AM-SCP ซึ่งเมื่อพีเอชของสารละลายเป็น 9 ประจุบนพื้นผิวของ AM-SCP มีความหนาแน่นของประจุลบมากขึ้นจึงมีแรงผลักระหว่างกันและทำให้มีความสามารถในการดูดซับ MBAA น้อยลง



ภาพที่ 5.47 ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ DBAA ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์-พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ และ PAC

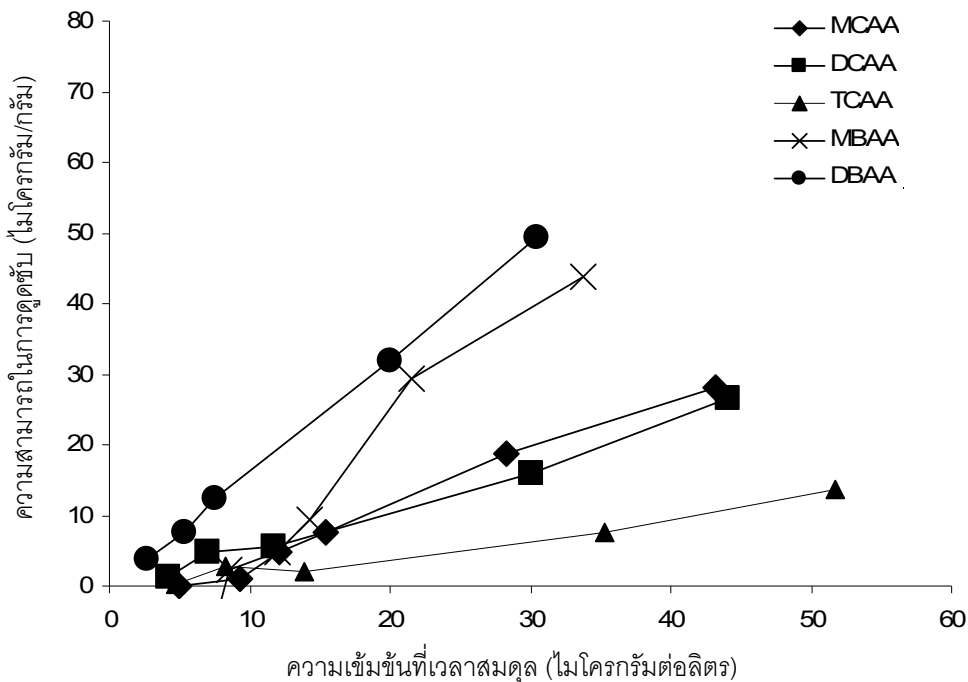
จากภาพที่ 5.47 พบว่า การเปลี่ยนแปลงพีเอชของสารละลายไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ DBAA ของ A-SCP ส่วนตัวกลางดูดซับ SCP ที่พีเอช 9 มีความสามารถในการดูดซับ DBAA ได้ดีทั้งที่ประจุบนพื้นผิวของ SCP เป็นลบซึ่งปัจจัยหลักในการดูดซับอาจมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ DBAA และรองลงมาคือปัจจัยจากประจุบนพื้นผิวซึ่งทำให้ที่พีเอช 5 และ SCP มีความสามารถในการดูดซับได้ดีเช่นกัน สำหรับ PAC พบว่า ที่พีเอช 5 และ 7 PAC มีความสามารถในการดูดซับ TCAA ใกล้เคียงกัน และที่พีเอช 9 มีความสามารถในการดูดซับน้อยที่สุด ซึ่งเมื่อพีเอชของสารละลายลดลงทำให้ความเป็นประจุบวกของพื้นผิวมีมากขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ และที่พีเอช 9 ความเป็นประจุบวกของพื้นผิวลดลงทำให้มีความสามารถในการดูดซับน้อยด้วย ซึ่งเป็นผลเช่นเดียวกับกรดฮาโลอะซิติกทุกชนิด

#### 5.2.4 คุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) HAA5 บนตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

##### 5.2.4.1 กรณีควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น

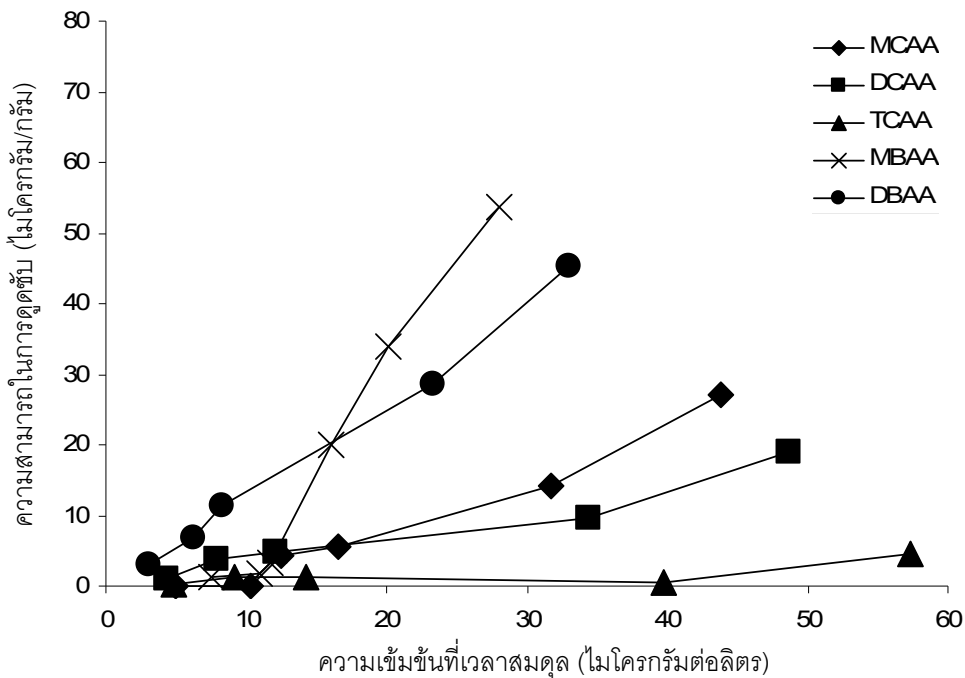
จากการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซิติกบนตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดและ PAC โดยการควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยศึกษาในสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติก พบว่า





ภาพที่ 5.48 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ SCP กรณีควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น

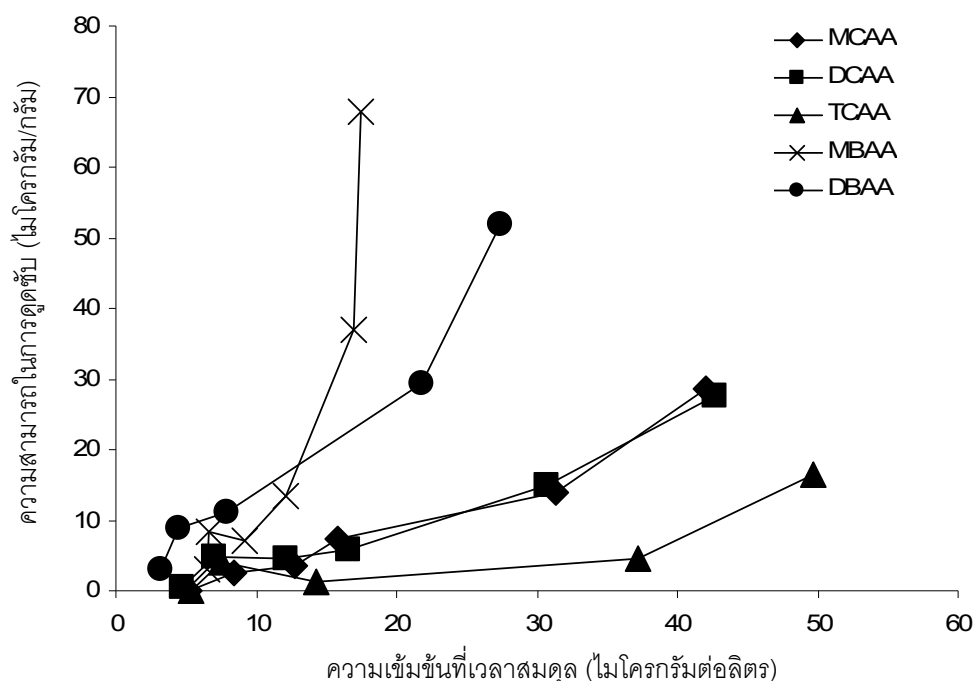
จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.48 ตัวกลางดูดซับ SCP มีความสามารถในการดูดซับ DBAA ได้ดี ตามด้วย MBAA, MCAA, DCAA และ TCAA ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซับของกรดฮาลอะซีติกสารเดี่ยว ดังแสดงไว้ในภาพที่ 5.43 พบว่า เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของกรดฮาลอะซีติกที่เหลือ ณ เวลาสมดุลเท่ากัน ความสามารถในการถูกดูดซับของกรดฮาลอะซีติกสารเดี่ยวมีแนวโน้มใกล้เคียงกับการถูกดูดซับของสารละลายผสมกรดฮาลอะซีติก ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าการใช้พื้นผิวสำหรับการดูดซับกรดฮาลอะซีติกของ SCP ไม่ได้มีการเข้าชิงพื้นที่กันเมื่อดูดซับในสารละลายผสม แต่เป็นการแบ่งพื้นที่ที่ใช้ในการดูดซับซึ่งกันและกันตัวกลางดูดซับ SCP มีความสามารถในการดูดซับกรดฮาลอะซีติกได้หลากหลายชนิด แต่จะสังเกตได้ว่าการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาลอะซีติกของ SCP นั้น กรดฮาลอะซีติกกลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบมีความสามารถในการเข้าถึงพื้นผิวดูดซับได้ดีกว่ากรดฮาลอะซีติกกลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ



ภาพที่ 5.49 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ A-SCP กรณีควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น

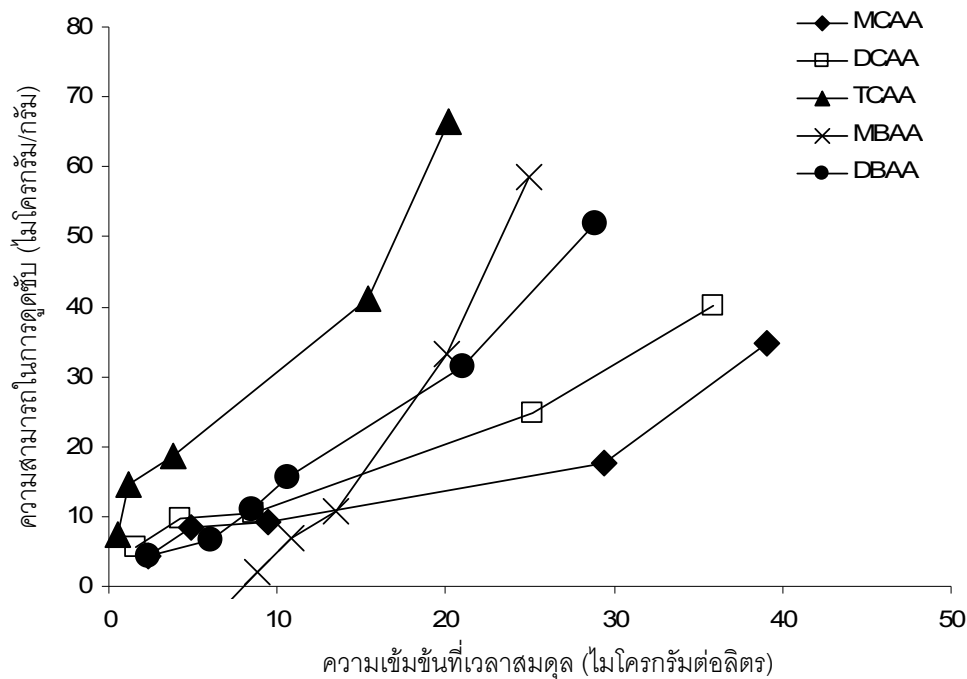
จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.49 พบว่า ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ตัวกลางดูดซับ A-SCP มีความสามารถในการดูดซับ DBAA ได้ดี รองลงคือ MBAA, MCAA, DCAA และ TCAA ตามลำดับ แต่เมื่อความเข้มข้นที่ให้ออกของกรดมากขึ้น A-SCP กลับมีความสามารถในการดูดซับ MBAA เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติกของ A-SCP เปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยว พบว่า ความสามารถในการถูกดูดซับของกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยวมีแนวโน้มใกล้เคียงกับความสามารถในการถูกดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติก ซึ่งเป็นผลเช่นเดียวกับการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติกของ SCP โดยที่ความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยวกลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ (MBAA และ DBAA) มีแนวโน้มใกล้เคียงกับความสามารถในการดูดซับในสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติก ส่วนความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยวกลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ (MCAA, DCAA และ TCAA) พบว่า มีแนวโน้มสูงกว่าความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติก นั่นคือ อาจจะมีการแย่งพื้นที่ในการเข้าถึงพื้นผิวตัวกลางดูดซับของกรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ จึงแสดงให้เห็นว่า A-SCP ค่อนข้างจะมีคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบได้ดีกว่ากลุ่มที่มีคลอรีนเป็น

องค์ประกอบ และถ้าเปรียบเทียบในกลุ่มคลอรีน ก็อาจจะกล่าวได้ว่า A-SCP มีสมบัติในการคัดเลือก MCAA



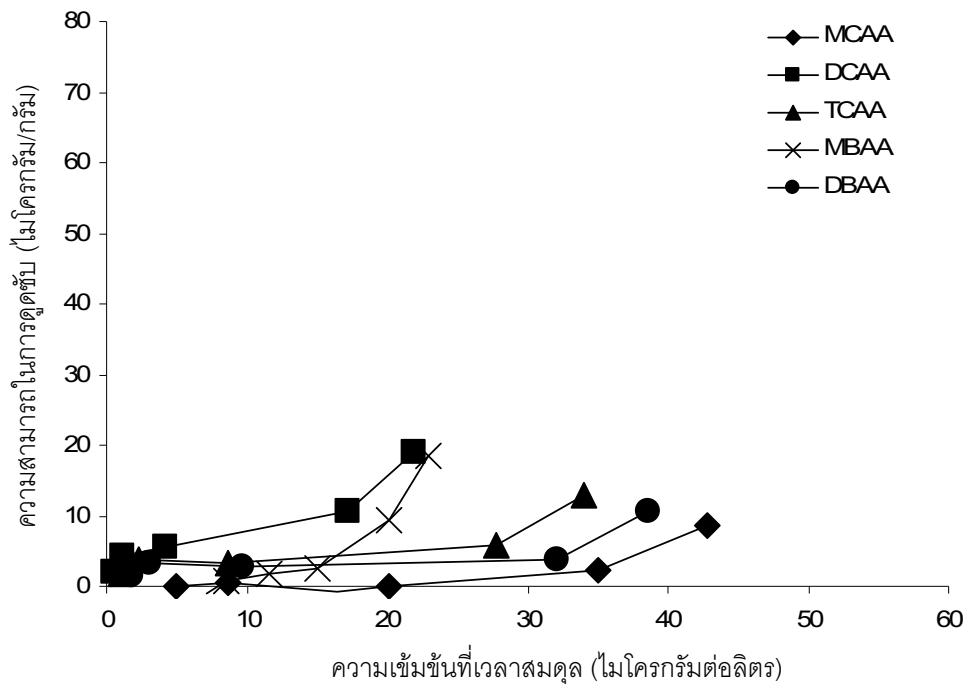
ภาพที่ 5.50 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ M-SCP กรณีควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.50 พบว่า ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ตัวกลางดูดซับ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับ DBAA ได้ดี รองลงคือ MBAA, MCAA, DCAA และ TCAA ตามลำดับ แต่เมื่อความเข้มข้นที่เหลือของกรดมากขึ้น M-SCP กลับมีความสามารถในการดูดซับ MBAA เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะเช่นเดียวกับตัวกลางดูดซับ A-SCP ดังที่กล่าวมาข้างต้น และเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติกของ M-SCP เปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยวพบว่า ความสามารถในการดูดซับของกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยวมีแนวโน้มใกล้เคียงกับความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซิติก และกรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบก็ยังคงถูกดูดซับได้ดีกว่ากลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่นเดียวกับผลของการศึกษาการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกสารเดี่ยว จึงอาจกล่าวได้ว่า ตัวกลางดูดซับ M-SCP มีความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกได้หลากหลายชนิด และดูดซับกรดฮาโลอะซิติกทั้ง 5 ชนิดได้ดี แต่ยังมีคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซิติกกลุ่มที่มีโบรมีนได้ดีกว่ากลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ



ภาพที่ 5.51 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ AM-SCP กรณีควบคุมพีเอช เท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.51 พบว่า ตัวกลางดูดซับ AM-SCP มีความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติก โดยเรียงลำดับแนวโน้มของความสามารถในการดูดซับจาก TCAA ซึ่งถูกดูดซับได้ดี รองลงมาคือ DBAA, MBAA, DCAA และ MCAA ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกของ AM-SCP เปรียบเทียบกับความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกสารเดี่ยวพบว่า ความสามารถในการถูกดูดซับของกรดฮาโลอะซีติกสารเดี่ยวมีแนวโน้มใกล้เคียงกับความสามารถในการถูกดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติก และ TCAA ยังคงถูกดูดซับได้ดี เช่นเดียวกันผลของการดูดซับสารเดี่ยว ซึ่งสังเกตได้ว่า AM-SCP สามารถดูดซับ TCAA ได้สูงกว่าตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดอื่น ๆ และขณะเดียวกัน ตัวกลางดูดซับชนิดอื่น ๆ ก็สามารถดูดซับกรดฮาโลอะซีติกได้ค่อนข้างหลากหลาย และจะโดดเด่นที่กลุ่มที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบ แต่สำหรับ AM-SCP จึงอาจกล่าวได้ว่า ตัวกลางดูดซับ AM-SCP มีคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) TCAA ได้ดีกว่าตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดอื่น ๆ

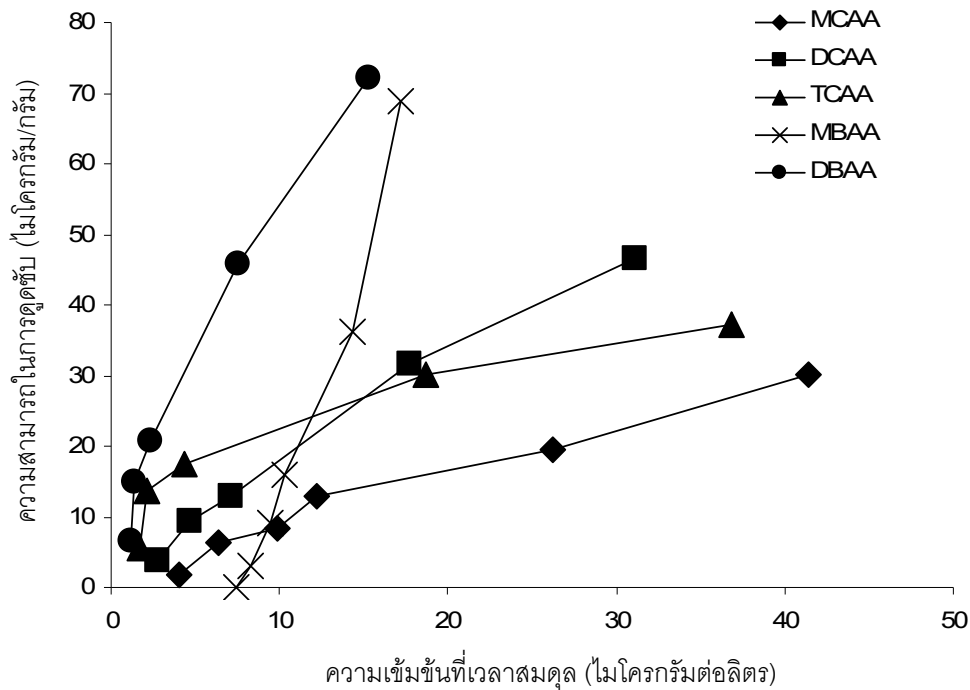


ภาพที่ 5.52 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ PAC กรณีควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น

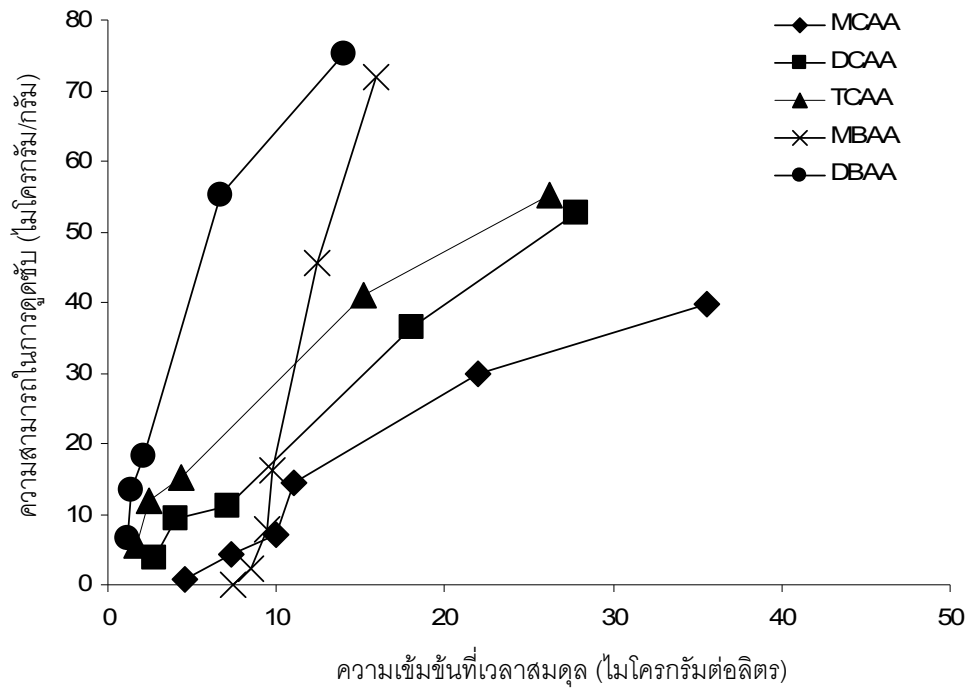
จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.52 พบว่า ตัวกลางดูดซับ PAC มีความสามารถในการดูดซับ DCAA มากที่สุด รองลงมาคือ MBAA, TCAA, DBAA และ MCAA ตามลำดับ แต่แนวโน้มของความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกค่อนข้างต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับกรดฮาโลอะซีติกสารเดี่ยว อาจเนื่องจากการดูดซับในสารละลายผสม พื้นผิวของ PAC ต้องมีการใช้ในการดูดซับกรดทั้ง 5 ชนิดร่วมกันทำให้ปริมาณกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิดที่ถูกดูดซับลดลงซึ่งต่างกับการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกสารเดี่ยว และเมื่อพิจารณาถึงลำดับในการเข้าถึงพื้นผิว PAC ของกรดฮาโลอะซีติกจากการทดลองดูดซับในสารละลายผสมแล้ว ไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างของกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิดกับความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

#### 5.2.4.2 กรณีการดูดซับ HAA5 ในน้ำประปา

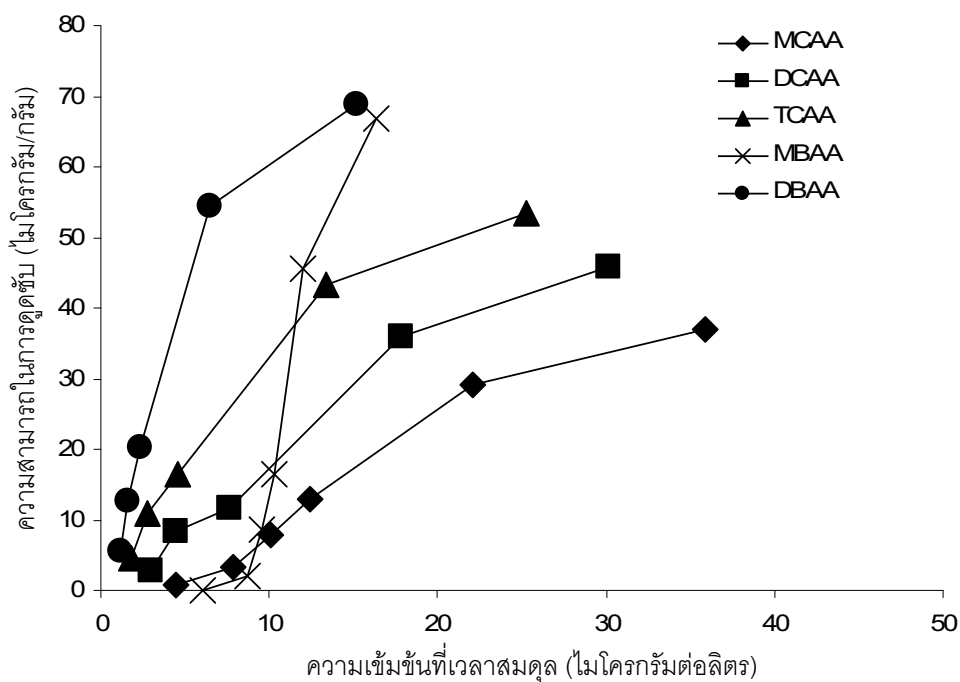
จากการศึกษาคุณสมบัติในการคัดเลือก (Selectivity) กรดฮาโลอะซีติก บนตัวกลางดูดซับที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดและ PAC โดยใช้สารละลายกรดฮาโลอะซีติกผสมในน้ำประปา ซึ่งพีเอชของน้ำประปาที่ใช้อยู่ในช่วง 6.8 - 7.0 จากการทดลองพบว่า ความสามารถในการดูดซับของ SCP, A-SCP, M-SCP ดังแสดงในภาพที่ 5.53 -5.57



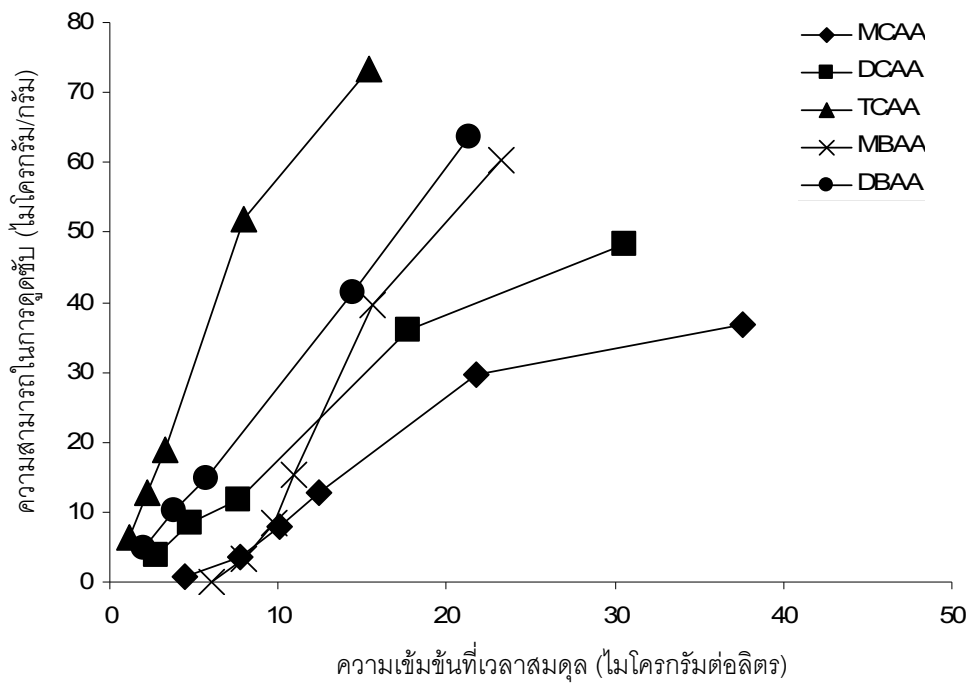
ภาพที่ 5.53 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ SCP กรณีการดูดซับในน้ำประปา



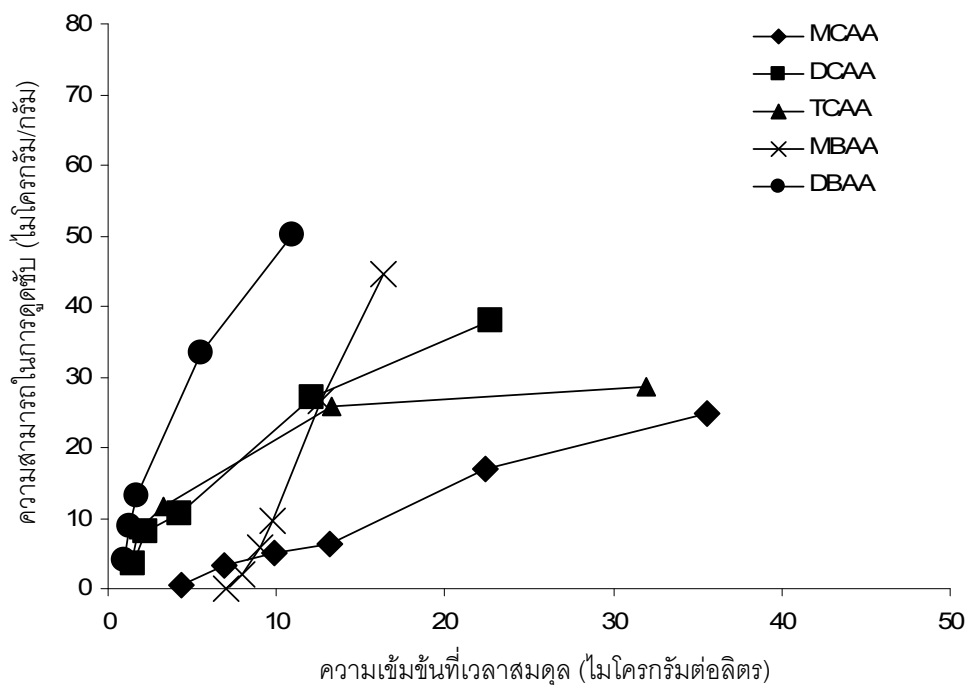
ภาพที่ 5.54 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ A-SCP กรณีการดูดซับในน้ำประปา



ภาพที่ 5.55 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ M-SCP กรณีการดูดซับในน้ำประปา



ภาพที่ 5.56 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ AM-SCP กรณีการดูดซับในน้ำประปา



ภาพที่ 5.57 คุณสมบัติในการคัดเลือก HAA5 บนตัวกลางดูดซับ PAC กรณีการดูดซับในน้ำประปา



จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 5.53 -5.57 พบว่า การดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกโดยใช้น้ำประปาเป็นน้ำตัวอย่าง ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทุกชนิด (SCP, A-SCP, M-SCP และ AM-SCP) มีลำดับความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกผสมทั้ง 5 ชนิดในลักษณะที่ใกล้เคียงกับการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกกรณีที่ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 ในน้ำกลั่น แต่กรณีการดูดซับในน้ำประปานั้นความสามารถในการดูดซับของตัวกลางดูดซับทุกชนิดแนวโน้มสูงขึ้น นอกจากนี้ ที่ความเข้มข้นของกรดฮาโลอะซีติกที่เหลือ ณ เวลาสมดุล ที่เท่ากัน ความสามารถในการถูกดูดซับของกรดฮาโลอะซีติกสารเดียวมีแนวโน้มใกล้เคียงกับการถูกดูดซับของสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติก แต่เมื่อพิจารณาถึงผลรวมของกรดฮาโลอะซีติกที่ถูกดูดซับทั้งหมดบนตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดแล้วในกรณีน้ำประปา พบว่า มีผลรวมที่มากกว่าปริมาณกรดฮาโลอะซีติกสารเดียวที่ถูกดูดซับบนตัวกลางดูดซับ ซึ่งอาจเป็นเพราะปัจจัยของค่าความแรงไอออนในน้ำประปา (ionic strength) ที่มีมากกว่าในน้ำกลั่น ซึ่งอาจเป็นผลให้ตัวกลางอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมีความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกได้มากขึ้น

สำหรับกรณีของ PAC มีความสามารถในการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกสูงกว่าการดูดซับสารละลายผสมกรดฮาโลอะซีติกในน้ำกลั่น ซึ่งอาจเป็นผลของค่าความแรงไอออนในน้ำประปาเช่นเดียวกับตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่กล่าวไป แต่เมื่อเปรียบเทียบถึงผลรวมของกรดฮาโลอะซีติกที่ถูกดูดซับทั้งหมดบน PAC แล้วในกรณีใช้น้ำประปามีผลรวมที่น้อยกว่าปริมาณของกรดฮาโลอะซีติกสารเดียวที่ถูกดูดซับทั้งหมดบน PAC ซึ่งต่างจากผลของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก อาจจะเป็นผลมาจากการเข้าใช้พื้นที่ในการถูกดูดซับของกรดฮาโลอะซีติกในสารละลายผสมซึ่งเกิดการแย่งพื้นที่กันส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับของ PAC ลดลง และเมื่อเรียงลำดับความสามารถในการดูดซับจากมากไปน้อยแล้ว พบว่า DBAA ถูกดูดซับได้มากที่สุด ซึ่งการที่ตัวถูกดูดซับที่มีมวลโมเลกุลใหญ่เข้าไปดูดซับบนพื้นผิวก่อนอาจทำให้กรดฮาโลอะซีติกตัวอื่นๆ จะถูกดูดซับได้น้อยลง

## 6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

6.1 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันแบบต่างๆทั้งแบบเดี่ยวและแบบหลายฟังก์ชันบนพื้นผิวดักจับดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตและอนุภาคนาโนชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติกต่อประสิทธิภาพการดูดซับกรดแฮโลแอซิดิกชนิดต่างๆที่มีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกันในความเข้มข้นต่ำ

- หมู่อะมิโนมีความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิดิกทั้ง 5 ชนิดสูง เนื่องจากความหนาแน่นประจุบนพื้นผิว
- กรดฮาโลอะซิดิกที่มีจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนน้อยกว่าจะถูกดูดซับได้มากกว่า และกรดคลอโรอะซิดิกจะถูกดูดซับได้มากกว่ากรดโบรโมอะซิดิกบนพื้นผิวดักจับดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต แต่ไม่พบความสัมพันธ์ที่ชัดเจนสำหรับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก
- หมู่ฟังก์ชันแบบเดี่ยวมีประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮาโลอะซิดิกสูงกว่าหมู่ฟังก์ชันแบบคู่ (หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต)

6.2 เปรียบเทียบผลกระทบของโครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค คุณสมบัติทางกายภาพของพื้นผิวดักจับดูดซับ เช่น พื้นผิว ขนาดรูพรุน เป็นต้น ต่อประสิทธิภาพในการกำจัดกรดแฮโลแอซิดิกของเมโซพอร์สซิลิเกต อนุภาคนาโนชนิดซูเปอร์พาราแมกเนติก

- ปริมาณการดูดซับต่อหน่วยพื้นผิวของพื้นผิวดักจับดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกสูงกว่าพื้นผิวดักจับดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต
- ประสิทธิภาพการดูดซับกรดแฮโลแอซิดิกแปรผันตามพื้นที่ผิวของพื้นผิวดักจับดูดซับ

6.3 ศึกษาผลกระทบของสารอิเล็กโตรไลต์ที่มีอยู่ในน้ำประปา ค่าพีเอช ต่อการดูดซับกรดแฮโลแอซิดิกบนพื้นผิวดักจับดูดซับประเภทต่างๆ รวมถึงสมบัติการคัดเลือก (Selectivity) ของพื้นผิวแบบต่างๆต่อกรดแฮโลแอซิดิก

- ค่าพีเอชส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับของพื้นผิวดักจับดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต แต่ไม่พบผลกระทบที่ชัดเจนสำหรับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก
- อิเล็กโตรไลต์ในน้ำประปา ไม่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดซับกรดแฮโลอะซิดิกโดยพื้นผิวดักจับดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกต
- พื้นผิวดักจับดูดซับชนิดเมโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆจะเลือกดูดซับกรดแฮโลอะซิดิกที่มีมวลโมเลกุลน้อย และเลือกดูดซับเรียงลำดับตามจำนวนธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของกรดแฮโลอะซิดิก
- อิเล็กโตรไลต์ในน้ำประปาส่งผลทำให้ความสามารถในการดูดซับกรดแฮโลอะซิดิกโดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกสูงขึ้น

#### 6.4 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดกรดแอโลอะซิติกในน้ำประปาจริงโดยตัวกลางดูดซับแบบต่างๆและถ่านกัมมันต์ชนิดผง

- ประสิทธิภาพการดูดซับกรดแอโลอะซิติกแบบเดี่ยวของถ่านกัมมันต์ชนิดผงสูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดเมโซพอร์ซิไลต์และอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก
- ประสิทธิภาพการดูดซับกรดแอโลอะซิติกแบบผสมของถ่านกัมมันต์ชนิดผงลดลงและต่ำกว่าตัวกลางดูดซับชนิดอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

#### 6.5 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับกรดแอโลอะซิติกด้วยตัวกลางดูดซับแบบต่างๆโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง
- ศึกษาเปรียบเทียบวิธีฟื้นฟูสภาพตัวกลางดูดซับแบบต่างๆ
- ศึกษาความคงทนของคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับแบบต่างๆเมื่อผ่านการใช้งานและกระบวนการฟื้นฟูสภาพ รวมถึงประสิทธิภาพการดูดซับของตัวกลางที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ
- ศึกษาประสิทธิภาพการแยกอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกจากน้ำโดยสนามแม่เหล็กร่วมกับระบบปฏิบัติการหน่วยแบบต่างๆ
- ศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้พื้นที่ผิวและการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในโครงสร้างผลึกร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันชนิดต่างๆ
- ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสารพลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรคชนิดอื่น เช่น สารกลุ่มไตรฮาโลมีเทน กลุ่มคลอโรฟอร์ม เป็นต้น
- ศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นต่อประสิทธิภาพการดูดซับสารพลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค

## 7. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

---

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
  - Punyapalakul P., Soonglerdsongpha S., Kanlayaprasit C., Ngamcharussrivichai C. and Khaodhiar S. 2009. Effects of Crystalline Structures and Surface Functional Groups on the Adsorption of Haloacetic Acids by Inorganic Materials. J. Hazardous Materials. (Accepted) (In press) Impact Factor : 2.975 (ภาคผนวก ก.)
  - Punyapalakul P., Soonglerdsongpha S., Kanlayaprasit C., Ngamcharussrivichai C. and Khaodhiar S. 2009. Removal of Haloacetic Acids by Adsorption on Bi-functionalized Mesoporous Silicates. J. Hazardous Materials. (Under correction process) (ภาคผนวก ข.)
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
  - **เชิงวิชาการ** (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)  
ได้มีการพัฒนาการเรียนการสอนโดยนำองค์ความรู้เกี่ยวกับการกระบวนการดูดซับและการประยุกต์ใช้ตัวกลางดูดซับในกระบวนการผลิตน้ำประปาไปบรรยายในรายวิชาวิศวกรรมการประปาและการออกแบบ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และการบรรยายในหัวข้อเกี่ยวกับการผลิตน้ำ รวมถึงสร้างนักวิจัยใหม่(นิสิตระดับปริญญาโท)โดยรายละเอียดดังนี้
    - นายสุวัฒน์ สุนเลิศสง่า “Removal of Haloacetic Acid by Adsorption on Mesoporous Silicate”  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
    - นางสาวชุติมา กัลยาประสิทธิ์ “ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของมิโซพอร์ซิลิกาต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก”  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
    - นางสาวพิชชาภา บุญญคง “การดูดซับกรดฮาโลอะซีติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก”  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

- Punyapalakul P., Soonglerdsongpha S., Boonyakong P., Kanlayaprasit C., Ngamcharussrivichai C. Removal of Haloacetic Acid by Adsorption on Functionalized Silica Coated Nanoparticles and Porous Silicate Materials. 1<sup>st</sup> IWA Development Congress, Mexico City, Mexico 15 – 19 November 2009 (ภาคผนวก ค.)
- พิชชาภา บุญญคง และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล, การดูดซับกรดฮาโลอะซีติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก, การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 8 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา วันที่ 25-27 มีนาคม 2552 (ภาคผนวก ง.)
- ชุติมา กัลยาประสิทธิ์ และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล, ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวมีโซพอร์สซิลิกาต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก, การประชุมวิชาการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติครั้งที่ 8 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา วันที่ 25-27 มีนาคม 2552 (ภาคผนวก จ.)
- Punyapalakul P., Soonglerdsongpha S. and Ngamcharussrivichai C. Effects of Surface Functional Groups on Haloacetic Acid Adsorption by Porous Materials. 5th IWA Leading-Edge Conference, Zurich, Switzerland 1-4 June 2008. (Poster presentation) (ภาคผนวก ฉ.)

ภาคผนวก ก.

# Removal of Haloacetic Acids by Adsorption on Bi-functionalized Mesoporous Silicates

Patiparn Punyapalakul <sup>a,b,\*</sup>, Suwat Soonglerdsongpha <sup>b</sup>, Chutima Kanlayaprasit <sup>a</sup>,

Chawalit Ngamcharussrivichai <sup>c,d</sup>, and Sutha Khaodhiar <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

<sup>b</sup> National Research Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management (NCE-EHWM), Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

<sup>c</sup> Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

<sup>d</sup> Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

\*Corresponding author:- Tel: +662-218-6686; Fax: +662-218-6666; E-mail: patiparn.p@eng.chula.ac.th

## Abstract

Adsorption experiments of dichloroacetic acid (DCAA), used as a model haloacetic acids (HAAs) which are classified as human carcinogens, were carried out at low concentration (0 to 400 µg/L) using synthesized bi-functionalized hexagonal mesoporous silicates (HMSs) in comparison with single functional groups modified HMSs and powdered activated carbon (PAC). Two types of organic functional groups (3-aminopropyltriethoxy- and 3-mercaptopropyl-groups) were applied. Selective adsorption of HAA<sub>5</sub> groups in mixed-solution of bi-functional groups grafted HMS was studied, including effect of common electrolytes in tap water. The results showed that pristine HMS had higher adsorption capacity than single and bi-functionalized HMSs, except for PAC. Adsorption capacities were

significantly affected by increasing surface area. Hydrogen bonding was the most important attractive force between pristine HMS and DCAA. Combination between 3-aminopropyltriethoxy- and 3-mercaptopropyl-groups was consistent with DCAA adsorption capacities, although their adsorption capacities were less than single-functional grafted HMS. Adsorption data were well described by Langmuir isotherm and best fitted a pseudo-second-order kinetic model. DCAA adsorption capacities of organic functional grafted HMSs were significantly affected by pH depending on  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  of adsorbents. Adsorption capacities of each HAA<sub>5</sub> on bi-functional groups modified HMS did not relate to molecular structure of HAA<sub>5</sub>. Moreover, electrolytes in tap water can slightly affect to HAA<sub>5</sub> adsorption capacities and adsorption selectivity of bi-functional groups grafted HMS.

**Keywords:** Haloacetic Acids; Hexagonal Mesoporous Silicate; Surface Functional Groups; Adsorption.

## Introduction

Haloacetic acids (HAAs) are common disinfection by-products (DBPs) usually found in halogenated drinking water. Oxidative reactions involving free chlorine or bromine and natural organic matter (NOM) may form nine common species of HAAs. The types and amount of compounds formed depends mainly on the composition of water and on the dose of halogenic chemical oxidants. Several researchers have suggested an association between HAAs and the incidence of cancers, including bladder, rectal and colon cancer [1, 2]. Moreover, some HAAs, like mono- and dichloroacetic acid, are not only used as intermediates for the manufacture of drugs, dyes and chemicals, but also as herbicides [3, 4]. The U.S. Environmental Protection Agency [5] has regulated the total maximum contaminant level (MCL) in drinking water of five HAAs (HAA<sub>5</sub>), monochloro-, dichloro-, trichloro-, monobromo- and dibromoacetic acid (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA and DBAA), to be less than 60 µg/l in stage 1 and less than 30 µg/l in stage 2. The US-EPA classified DCAA as a probable human carcinogen (Group B2) and TCAA as a possible human carcinogen (Group C).

A tendency of DBP formation kinetic in simulated distribution system produce more dichloroacetic acid as reaction time progressed [6] and DCAA formation is not as affected by pH [7].



Moreover, increased HAAs concentration were still relatively high as boiling time increased and found DCAA were not volatilized or degraded by the boiling process [8].

According to HAAs are a probable health threat, many options have increasing concerned to control HAAs concentration and formation in drinking water and water supply. The control of HAAs is a challenge and a necessity because of the uncertainty of their generation mechanisms upon halogenation of natural organic matter (NOM) in drinking water, the high hydrophilicity, high yield at  $\text{pH} < 7$  and the health effects that are putatively associated with them [9]. Tung et al. [10] found that in general HAAs had a much lower adsorption capacity than trihalomethanes (THMs) on granular activated carbon (GAC), and this was especially true for trichloroacetic acid. Biological activated carbon (BAC) is more efficient for haloacetic acid (HAA) removal than autoclaved GAC, and this was attributed to the biodegradation of HAAs by microbes except only trichloroacetic acid. Moreover, increasing the number of halogen atoms affected on HAAs decreased its degradation rate. [11, 12]

According to their limitations and among the inherent disadvantages of activated carbon are their wide distribution of pore size, heterogeneous pore structure, and low selectivity for adsorption. Hexagonal mesoporous silicate (HMS) has been studied extensively in the adsorption and catalysis fields and has a mesoscale pore and silanol as a surface functional group. The HMS surface can be modified with various groups and methods to enhance the specific characteristics (e.g., organic ligand modification). Punyapalakul and Takizawa [13] studied DCAA adsorption on HMS and functionalized HMSs at a high concentration (ppm level) and found that the physical characteristic of synthesized HMSs did not affect the DCAA adsorption capacity, whilst a higher concentration of surface amino-functional groups on the HMS gave a higher positive charge leading to an enhanced adsorption capacity for DCAA. In addition, a combination of mercapto- and amino-functional groups caused a higher surface complexity, produced more active surface sites, and gave a higher DCAA adsorption capacity than amino-functionalized HMS. However, the effect of the surface functional groups of silicate material on the adsorption capacity at low concentrations (ppb) of HAAs is still unclear.

The objective of this study was to investigate the effects of surface functional groups of adsorbents on HAAs adsorption kinetic and capacity. Batch adsorption experiments were carried out with various types of inorganic materials with different surface functional groups of HMS compared to powdered activated carbon (Shirasagi S-10, Japan EnvironChemicals Ltd.). Two methods of organic-ligand grafting on HMS with amino- and mercapto-functional group were also employed to investigate the effects of different surface charges and physico-chemical characteristics on HAAs adsorption capacities. In addition, effects of bi-functional organic grafting and their ratios on adsorption capacity of DCAA were investigated. The research that used DCAA as a model of HAAs would address the comparison of HAAs adsorption capacities affected by surface functional groups at low-level concentration of HAAs. Moreover, selective adsorption of HAA<sub>5</sub> groups in HAA<sub>5</sub> mixed solution was studied, including effects of electrolytes in tap water.

## **Materials and Methods**

### ***HMS synthesis***

HMS was prepared by the following method. 1.0 mole of tetraethoxysilane (TEOS) (Acros Organics) was dissolved into a mixture of water (29.6 moles), dodecylamine (Acros Organics) (0.27 moles) and ethanol (Carlo Erba) (9.09 moles) under magnetic stirring at 200 rpm. The reaction mixture was aged at ambient temperature for 18 h, then filtered and air-dried on a glass plate. The product was calcined in air under static conditions at 650 °C for 4 h to remove the organic **template** [14], with a temperature increase rate, up to 650 °C, of 1 °C/min to preserve the crystalline structure.

### ***Synthesis of single functionalized HMSs (SF-HMS)***

Modification of HMS with surface functional groups was prepared by a standard pre-functional groups grafting procedure as follows: 1.0 mol of tetraethoxysilane (TEOS) was added to a mixture of

water (50 moles), dodecylamine (0.25 moles) and ethanol (10.25 moles) under vigorous stirring. The stirring was continued for 30 min and then 0.25 moles of either 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) or 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) was added to yield either A-HMS or M-HMS, respectively. The reaction mixtures were vigorously stirred (200 rpm) for 20 h at ambient temperature, and then filtered and air-dried at room temperature on a glass plate for 24 h. Residual organosilanes and surfactant were removed by Soxhlet extraction for 72 h with ethanol [15].

### ***Synthesis of bi-functionalized HMSs (BF-HMSs)***

Bi-functional groups grafted HMSs were prepared by pre-functional groups grafting procedure following method of Lee et al. (2001) [5]: tetraethoxysilane (TEOS) 1.0 mol to a mixture of water 50 mol, dodecylamine 0.25 mol and ethanol) 10.25 mol under vigorous stirring. The stirring was continued for 30 min, then 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) were added. The molar ratios of the reactants are listed in Table 1. The reaction mixtures were vigorously stirred for 20 h at ambient temperature, and the resulting mixtures were filtered and air-dried on a glass plate for 24 h. Residual organosilanes and surfactant were removed by Soxhlet extraction for 72 h with ethanol.

### ***Characterization of adsorbents***

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized adsorbents were recorded on a powder diffractometer equipped with Cu K $\alpha$  radiation (Bruker AXS Model D8 Discover). The BET specific surface area was calculated from the nitrogen adsorption isotherms, as measured at 77 K by a Micromeritic model: ASAP 2020 version 1.04H, at a relative pressure between 0.04 and 0.20. Pore diameter and mesopore volume were calculated by the D-H method. Surface functional groups were investigated after drying at 105 °C for four hours by FT-IR spectrophotometer (Nicolet Impact 410). Amount of N and S of organic functional groups grafted on HMSs were measured by UV adsorption

technique and ICP-AES, respectively. Surface charges of all adsorbents were determined by acid-base titration with HCl and NaOH as described by Patiparn and Takizawa [12].

### *Adsorption experiments*

Evaluation of the adsorption kinetics was performed by varying the contact time from 0 - 72 h under batch conditions with a DCAA concentration of 100 µg/l and 2 g/l of adsorbent. The pH and ionic strength of the solution were fixed using 0.01 molar phosphate buffer at pH 7. Samples were agitated in a shaking water bath at 150 rpm and 25 °C, and then filtered through a glass filter (GF/C, poresize 0.45 µm). The first 10 ml of filtrate was discarded and the rest was harvested for analysis following USEPA method 552.2 by gas chromatography using an electron capture detector (GC/ECD) Agilent GC6890. To analyze the adsorption rate of the synthesized adsorbents and PAC, the pseudo-first-order equation of Lagergren (1) and the pseudo-second-order rate (2) were evaluated based on the experimental data. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models are expressed as follows:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

Where  $k_1$  and  $k_2$  are the Lagergren rate constant ( $\text{h}^{-1}$ ) and pseudo-second-order rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), and are the amounts of DCAA sorbed at equilibrium and at time  $t$  (h). The experimental data were plotted as  $\ln(q_e - q_t)$  versus time for fitting the first-order rate or as  $t/q_t$  versus time for the second-order rate.

The adsorption isotherm evaluation was performed by varying the DCAA concentration from 10-400 µg/l under batch conditions using 2 g/l adsorbent. The pH of solution was fixed by 0.01 molar phosphate buffers at either pH 5, 7 or 9. Samples were then shaken, filtered and harvested for analysis following USEPA method 552.2 as described above. The experimental data was analyzed using the adsorption isotherm models of Langmuir (3) and Freundlich (4) as:

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Where  $K_L$  is the adsorption equilibrium constant,  $q_m$  is the maximum adsorption capacity ( $\mu\text{g/g}$ ),  $q_e$  is the adsorption capacity at equilibrium ( $\mu\text{g/g}$ ),  $K$  and  $n$  are Freundlich constants.

## Results and discussion

### *Physical characteristics of adsorbents*

X-ray diffraction (XRD) patterns (data not shown) proved the crystalline structure of synthesized HMS. However, the XRD patterns of organic functionalized HMS exhibited very broad peak, indicated that their porous structures were lost by the pre-grafting method compared with pristine HMS. It might be caused by protonation of APTES and MPTMS under acid or neutral condition. Protonated APTES and MPTMS can cross-link with the surface silanol groups of silicate species, and it might play a strong influence on the self assembly of surfactant, leading to weaker interactions of the silicate species with the surfactant template [13]. Surface area and pore size of HMS, modified HMSs and PAC were calculated from nitrogen adsorption-desorption isotherm data and were shown in [Table 2](#). The BET surface area of pristine HMS was higher than other adsorbents, except for PAC and M-HMS. Moreover, pore size of HMS can be affected by type of functional group. Larger pore of A-HMS might be caused by disorder of hexagonal crystalline structure of silica base. The DCAA's molecular size, being 0.69 nm and 0.46 nm in width and length respectively, means that the pore size did not affect the accessibility of DCAA into mesopore of adsorbents and PAC. Ratios of amino functional groups and mercapto functional groups of BF-HMSs, compared with A-HMS and M-HMS were shown in [Figure 1](#). The amount of each functional group of bi-functionally grafted adsorbents can be confirmed and were as same as the ratios that shown in [Table 1](#).

Surface charge density of synthesized adsorbents, activated alumina and PAC were measured by acid/base titration. Pristine HMS has the zero point of charge ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) at pH between 4 and 6.  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  of M-

HMS, A-HMS, A3M7-HMS, A5M5-HMS, A7M3-HMS and PAC are 6.2, 9.5, 6.7, 8.6, 8.3 and 9.5 respectively as shown in [Table 1](#). Grafted organic moieties affect the surface charge of HMSs. 3-aminopropyltriethoxy-groups (A-HMS) shifted up the surface charge of HMS significantly. However, 3-mercaptopropyl-groups (M-HMS) only changed the surface charge of HMS at a relatively small amount.

### *Adsorption kinetic*

The evaluation of the DCAA adsorption kinetics is summarized in [Figure 2](#), where the DCAA adsorption on PAC attained equilibrium faster than on the other adsorbents. DCAA concentration decreased dramatically in the first 10 minutes and reached equilibrium stage approximately at the twentieth hour. For HMS and all surface functionalized HMSs, the amount of adsorbed DCAA increased significantly during the first and sixth hour and reached equilibrium stage approximately at the twentieth hour. In order to analyze the adsorption rate of DCAA onto the adsorbents, the pseudo-first-order equation of Lagergren (1) and the pseudo-second-order rate (2) were evaluated based on the experimental data and the respective kinetic constants of each adsorbent were calculated and listed in [Table 3](#).

A pseudo-second-order model best fitted the adsorption of DCAA onto every tested adsorbent, indicated by the correlation coefficients, compared with the pseudo-first-order model. Thus a pseudo-second-order rate model can be used to describe the adsorption kinetics for DCAA adsorption, based on the assumption that the adsorption step may involve chemisorption. Moreover, as shown in Table 2, the comparison of the experimental  $q_e$  values and the calculated  $q_e$  obtained from the linear plot in Eq. (2) exhibited a very good consistency for all adsorbents

### *Adsorption isotherm*

[Figure 3-4](#) showed adsorption capacities of pristine HMS, modified HMSs and PAC. The results show that HMS had higher DCAA adsorption capacity than A-HMS and M-HMS. PAC showed much

higher adsorption capacity than all HMSs. It might be caused by surface complexity of PAC inducing many interaction forces involved such as electrostatic force, van der Waals force and covalent bonding.

In addition, it was expected that A-HMS which exhibits positive charge on surface could enhance adsorption capacity for DCAA by electrostatic attraction with negative charge of DCAA. However, it was found that at low level concentration (0-400 ppb), effect of electrostatic attraction could not enhance adsorption capacity significantly, which is different from the study by Punyapalakul et al. (2004) [13]. Adsorption mechanisms due to hydrogen bonding, which is one of the dipole-dipole interactions, can be interfered with by water, especially at a low concentration. Thus, at low concentrations of DCAA (or high concentrations of water) any polar surface can undergo hydrogen bonding with water rather than attract the polar DCAA molecule dissolved in water. Therefore, removal of polar DCAA with ionic functional groups at a low concentration can be affected by water and so makes the adsorption capacities of amino grafted surface (A-HMS) lower than PAC. Unexpectedly, M-HMS, which has a higher hydrophobicity and an almost neutral charge, exhibited a comparable adsorption capacity to that for HMS. Perhaps, the higher surface area as well as residual silanol groups (non-grafted silanol) remaining on surface of M-HMS can affect the adsorption of DCAA at low concentrations.

For BF-HMSs, the presence of amino-functional groups combined with mercapto-functional groups at the ratio of 7:3 (A7M3) dramatically exhibits higher adsorption capacity than A-HMS. This phenomenon is similar to DCAA adsorption at high concentration (Punyapalakul et al., 2004). Although DCAA adsorption capacity of A5M5 demonstrates as nearly as A-HMS, it is inclined to enhance adsorption capacity at concentration higher than 300 ppb. For A3M7, it is not different adsorption capacity as A-HMS. Ratio of amino to mercapto functional groups is consistent with adsorption capacity for DCAA adsorption. When the ratio of amino to mercapto increases, the adsorption capacity also increases. This relationship is also the same trend as previous study at high concentration.

The parameters and correlation coefficients for the Langmuir and Freundlich isotherm model calculated from experimental data through linear regression were listed in Table 4. It can be seen that the correlation coefficients for the Langmuir model of all adsorbents were very high and better fitted than Freundlich isotherm model. This suggests that a monolayer adsorption plays a role for DCAA adsorption.

### ***Effect of pH***

The adsorption capacities of all adsorbents within a pH range from 5 to 9 was evaluated and is summarized in Figure 5. The electrostatic interaction between ionic species and ionic surface functional groups is known to be highly dependent on pH. The adsorption capacity of all adsorbents at pH 9 was lower than that at pH 7 and 5, presumably because of the repulsion force between the negative charge of the adsorbent surface and that of DCAA. Moreover, at a pH higher than the respective  $pH_{zpc}$  the surface functional groups can be ionized, and that can strongly affect the hydrogen bonding between DCAA and surfaces, due to hydroxide ion [ 16] .

However, adsorption capacities of A-HMS, M-HMS, A5M5-HMS and A7M7-HMS were not significantly affected by decreasing of pH, since surface charge at pH 5 and 7 did not change significantly due to high  $pH_{zpc}$ . However, DCAA adsorption capacity of A3M7-HMS was affected by decreasing pH from 7 to 5, consistent with increase of positive charge of A3M7-HMS surface. No effect of pH on the adsorption capacities of pristine HMS was evident from pH 5 to 7, since the neutral charge of the HMS surface does not change significantly within pH 4-6. Moreover, water can be protonated to be hydronium ion, which exhibits stronger positive charge. Hence, interaction between DCAA and HMS surface might be interfered by stronger electrostatic interacting between hydronium ion and DCAA, especially at low pH and low-level concentration.

### ***Selective adsorption of HAA<sub>5</sub> groups on A7M3-HMS and effect of electrolytes in tap water***



Figure 6 (a) show the results of batch adsorption in mixed solution of each HAA<sub>5</sub> on A7M3-HMS in demineralized water. MCAA and DBAA exhibited the highest adsorption capacities on A7M3-HMS. However, adsorption capacities of HAA<sub>5</sub> on A7M3-HMS did not clearly relate to the type and amount of halogen atom in the molecule. Low pKa HAA<sub>5</sub> (TCAA) are supposed high potential to interact with hydronium ion in the water, which can reduce charge density of molecule and accessibility to active site of HMS surface. Moreover, the results of competitive adsorption of mixed solutes on A7M3-HMS in tap water are shown in Figure 6 (b). It was found that adsorption capacities of HAA<sub>5</sub> on A7M3-HMS were slightly decrease comparing with the results of mixed solution in miliQ water, without changing of the order. Common electrolytes in tap water such as Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, measured by ion chromatography (19.2, 5.2, 19.3, 21.13, 0.32, 0.79, 22.8 and 20.0 mg/L, respectively.), was found slightly affect capacities and adsorption selectivity of HAA<sub>5</sub> on A7M3-HMS in the mixed solution, especially for MBAA and TCAA.

#### 4. Conclusions

Presence of organo-functional groups on HMS affected to physico-chemical characteristic of adsorbents, especially, 3-aminopropyltriethoxy- groups. Silently groups on pristine HMS had higher adsorption capacity than functionalized HMSs, except for PAC. Adsorption capacities were significantly affected by increasing pore size and surface area. Hydrogen bonding was the most important attractive force between pristine HMS and DCAA. Combination between 3-aminopropyltriethoxy- and 3-mercaptopropyl-groups was consistent with DCAA adsorption capacities, although their adsorption capacities were less than single-functional grafted HMS. Adsorption data were well described by Langmuir isotherm model and best fitted a pseudo-second-order kinetic model. DCAA adsorption capacities of bi-functional grafted HMSs were significantly affected by pH depending on pH<sub>ZPC</sub> of adsorbents. Adsorption capacities of each HAA<sub>5</sub> on bi-functional groups modified HMS did not relate to molecular structure of HAA<sub>5</sub>. Moreover, electrolytes in tap water can slightly affect to HAA<sub>5</sub> adsorption capacities and adsorption selectivity of bi-functional groups grafted HMS.

## Acknowledgements

The authors express gratitude to the 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadphiseksomphot Endowment Fund) and the Thailand Research Fund, Thailand under grant no. MRG5080177 for financial support. The support by Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials is also acknowledged.

## References

- [1] K.G. Lee, B.H. Kim, J.E. Hong, H.S. Pyo, S.J. Park and D.W. Lee, *A Study on the distribution of chlorination by-products (CBPs) in treated water in korea*, Water Res. 35 (2001), pp. 2861-2872.
- [2] D. Martinez, F. Borrull and M. Calull, *Comparative study of solid-phase extraction system coupled to capillary electrophoresis in the determination of haloacetic compounds in tap water*, J. Chromatogr., A 827 (1998), pp. 105-112.
- [3] M.N. Sarrión, F.J. Santos and M.T. Galceran, *In situ derivatization/solid-phase microextraction for the determination of haloacetic acids in water*, Anal. Chem. 72 (2000), pp. 4865- 4873.
- [4] T.K. Nissinen, I.T. Miettinen, P.J. Martikainen and T. Vartiainen, *Disinfection by-products in finnish drinking water*, Chemosphere 48 (2002), pp. 9–20.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency, *Controlling disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water*, Washington, D.C., Office of Research and Development, 2001
- [6] L.A. Rossman, R.A. Brown, P.C. Singer and J.R. Nuckols, *DBP formation kinetics in a simulated distribution system*, Water Res. 35(14) (2001), pp. 3483-3489.
- [7] M.J. Rodriguez, J.B. Serodes and P. Levallois, *Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water distribution system*, Water Res. 38 (2004), pp. 4367-4382.
- [8] S.W. Krasner and M.D. Jenson, *The effect of boiling water on disinfection by-product exposure*, Water Res. 39 (2005), pp. 855-864.

- [9] G.V. Korshin and M.D. Jenson, *Electrochemical reduction of haloacetic acids and exploration their removal by electrochemical treatment*, Electrochim. Acta 47 (2001), pp. 747-751.
- [10] H.H.Tung, R.F.Unz and Y.F. Xie, *HAA removal by GAC adsorption*, J.-Am. Water Works Assoc. 98 (6) (2006), pp. 107-112.
- [11] Y.F.F. Xie and H.J. Zhou, *Use of BAC for HAA removal-Part 2, column study*, J-Am Water Works Assoc. 94 (5) (2002), pp.126-134.
- [12] H.W. Wu and Y.F.F. Xie, *Effect of EBCT and water temperature on HAA removal using BAC*, J.-Am. Water Works Assoc. 97 (11) (2005), pp. 94-101.
- [13] P. Punyapalakul and S. Takizawa, *Effect of Organic Grafting Modification of Hexagonal Mesoporous Silicate on Haloacetic Acid Removal*, Environmental Engineering Forum 44 (2004), pp. 247-256.
- [14] P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia, *Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties*, Chem. Mater. 8 (1996), pp. 2068-2079.
- [15] B.H. Lee, Y.H. Kim, H.J. Lee and J.H. Yi, *Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents*, Microporous Mesoporous Mater. 50 (1) (2001), pp. 77-90.
- [16] Q. Yu, S. Deng and G. Yu, *Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents*, Water Res. 42 (2008), pp.3089-3097.

**Table 1.** Molar ratio of 3-aminopropyltriethoxy and 3-mercaptopropyltrimethoxy groups

| Functional groups          | A-HMS | A7M3-HMS | A5M5-HMS | A3M7-HMS | M-HMS |
|----------------------------|-------|----------|----------|----------|-------|
| 3-aminopropyltriethoxy     | 0.25  | 0.175    | 0.125    | 0.075    | -     |
| 3-mercaptopropyltrimethoxy | -     | 0.075    | 0.125    | 0.175    | 0.25  |

**Table 2.** Physical characteristics of HMS, A-HMS, M-HMS, bi-functional grafted HMSs and PAC

| Adsorbents | Pore diameter (nm) | Surface area (m <sup>2</sup> /g) |               | Pore volume (mm <sup>3</sup> /g) | Surface functional groups   | pH <sub>ZPC</sub> |
|------------|--------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------|
|            |                    | BET Surface area                 | External area |                                  |                             |                   |
| HMS        | 2.60               | 712                              | 42            | 773                              | Silanol                     | 4.5-5.5           |
| A-HMS      | 3.95               | 262                              | 17            | 147                              | Amino, silanol              | 9.5               |
| M-HMS      | 2.48               | 912                              | 53            | 433                              | Mercapto, silanol           | 6.2               |
| A3M7-HMS   | 2.58               | 483                              | 32            | 152                              | Amino, Mercapto and silanol | 6.7               |
| A5M5-HMS   | 2.60               | 426                              | 25            | 220                              | Amino, Mercapto and silanol | 8.6               |
| A7M3-HMS   | 3.58               | 200                              | 20            | 187                              | Amino, Mercapto and silanol | 8.3               |
| PAC        | 1.90               | 980                              | 59            | 276                              | Carboxyl, Phenyl and others | 9.5               |

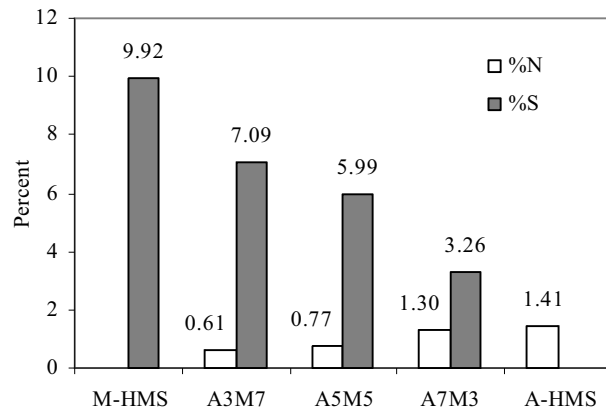
**Table 3.** Kinetics values calculated for DCAA adsorption onto PAC, HMS, A-HMS, M-HMS and bi-functional grafted HMSs.

| Adsorbent | Pseudo First-order |                                             | Pseudo Second-order |                                   | Calculated | Experimental | <i>h</i> * |
|-----------|--------------------|---------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|------------|--------------|------------|
|           | R <sup>2</sup>     | <i>k</i> <sub>1</sub><br>(h <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup>      | <i>k</i> <sub>2</sub><br>(g/μg h) |            |              |            |
| PAC       | 0.721              | 1.997                                       | 1.000               | 0.094                             | 38.760     | 38.605       | 141.220    |
| HMS       | 0.723              | 0.159                                       | 0.986               | 0.073                             | 12.438     | 12.141       | 11.293     |
| A-HMS     | 0.874              | 1.649                                       | 1.000               | 0.523                             | 5.924      | 5.801        | 18.354     |
| M-HMS     | 0.982              | 0.596                                       | 0.996               | 0.210                             | 8.418      | 7.692        | 14.881     |
| A3M7      | 0.657              | 0.102                                       | 0.991               | 0.332                             | 10.741     | 10.357       | 38.303     |
| A5M5      | 0.674              | 0.095                                       | 0.995               | 0.612                             | 6.423      | 7.139        | 25.248     |
| A7M3      | 0.454              | 0.180                                       | 0.965               | 0.133                             | 11.682     | 8.415        | 18.150     |

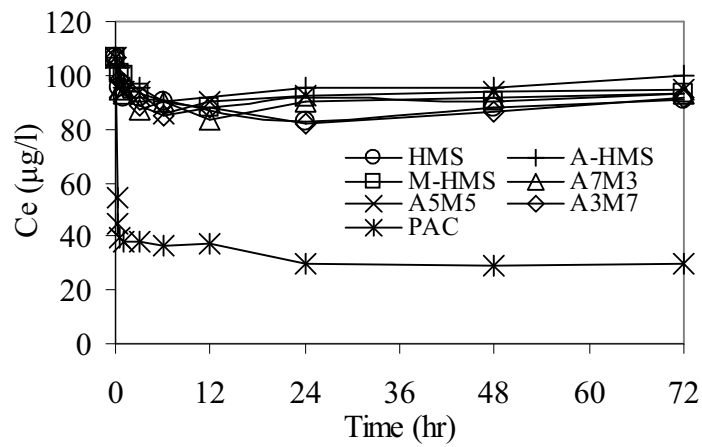
\**h* = Initial adsorption rate (μg/g h) calculated from  $h = k_2 q_e^2$

**Table 4.** Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm for DCAA adsorption on PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, bi-functional grafted HMSs and PAC at pH 5, 7 and 9

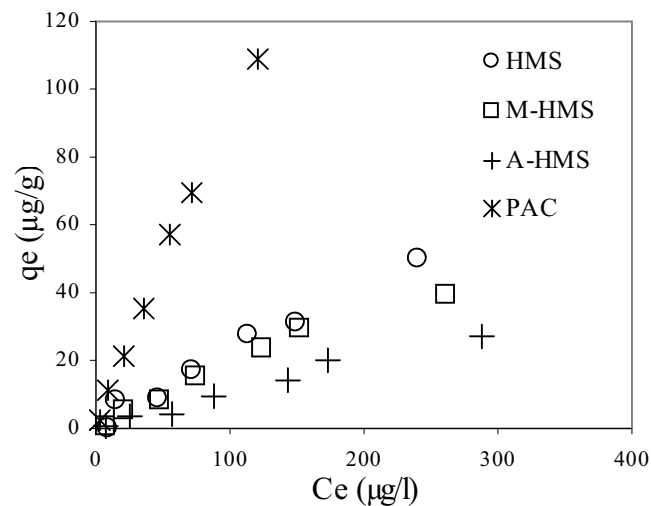
| Adsorbent | Langmuir |        |                | Freundlich |       |                |
|-----------|----------|--------|----------------|------------|-------|----------------|
| pH        | $q_m$    | $K_L$  | R <sup>2</sup> | $K_F$      | $n$   | R <sup>2</sup> |
| PAC       |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 322      | 0.0086 | 0.987          | 1.102      | 0.820 | 0.980          |
| 7         | 294      | 0.0040 | 0.996          | 0.991      | 1.000 | 0.994          |
| 9         | 7.8      | 0.0415 | 0.935          | 0.928      | 2.587 | 0.865          |
| HMS       |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 250      | 0.0006 | 0.994          | 0.157      | 1.055 | 0.987          |
| 7         | 256      | 0.0010 | 0.986          | 0.904      | 1.420 | 0.886          |
| 9         | 212      | 0.0003 | 0.987          | 0.024      | 0.820 | 0.950          |
| A-HMS     |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 322      | 0.0004 | 0.991          | 0.158      | 1.104 | 0.983          |
| 7         | 312      | 0.0003 | 0.980          | 0.091      | 0.980 | 0.976          |
| 9         | 285      | 0.0001 | 0.993          | 0.024      | 0.878 | 0.922          |
| M-HMS     |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 243      | 0.0013 | 0.997          | 0.397      | 1.152 | 0.988          |
| 7         | 238      | 0.0011 | 0.994          | 0.175      | 0.949 | 0.994          |
| 9         | 185      | 0.0001 | 0.984          | 0.004      | 0.652 | 0.976          |
| A3M7      |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 303      | 0.0010 | 0.972          | 0.424      | 1.282 | 0.962          |
| 7         | 294      | 0.0002 | 0.998          | 0.056      | 0.933 | 0.990          |
| 9         | 285      | 0.0001 | 0.991          | 0.003      | 0.673 | 0.955          |
| A5M5      |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 344      | 0.0003 | 0.999          | 0.101      | 0.984 | 0.991          |
| 7         | 357      | 0.0003 | 0.960          | 0.045      | 0.855 | 0.970          |
| 9         | 294      | 0.0001 | 0.981          | 0.010      | 0.731 | 0.996          |
| A7M3      |          |        |                |            |       |                |
| 5         | 227      | 0.0005 | 0.999          | 0.092      | 0.932 | 0.997          |
| 7         | 232      | 0.0009 | 0.965          | 0.093      | 0.887 | 0.994          |
| 9         | 196      | 0.0003 | 0.993          | 0.052      | 0.973 | 0.934          |



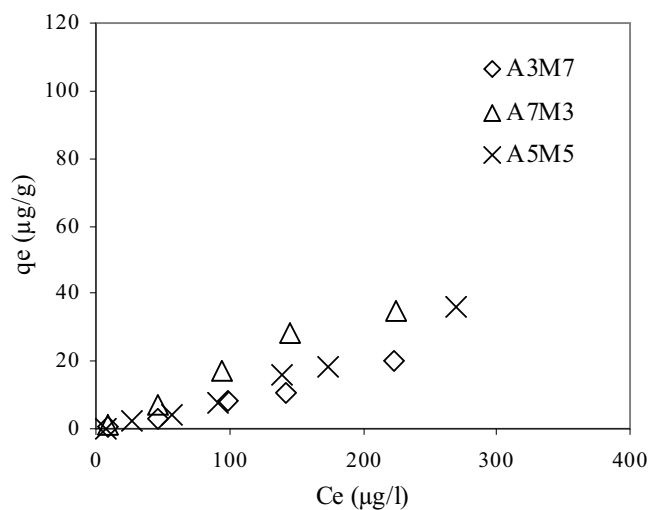
**Figure 1.** The total nitrogen and sulfur content in functionalized HMSs (%w/w)



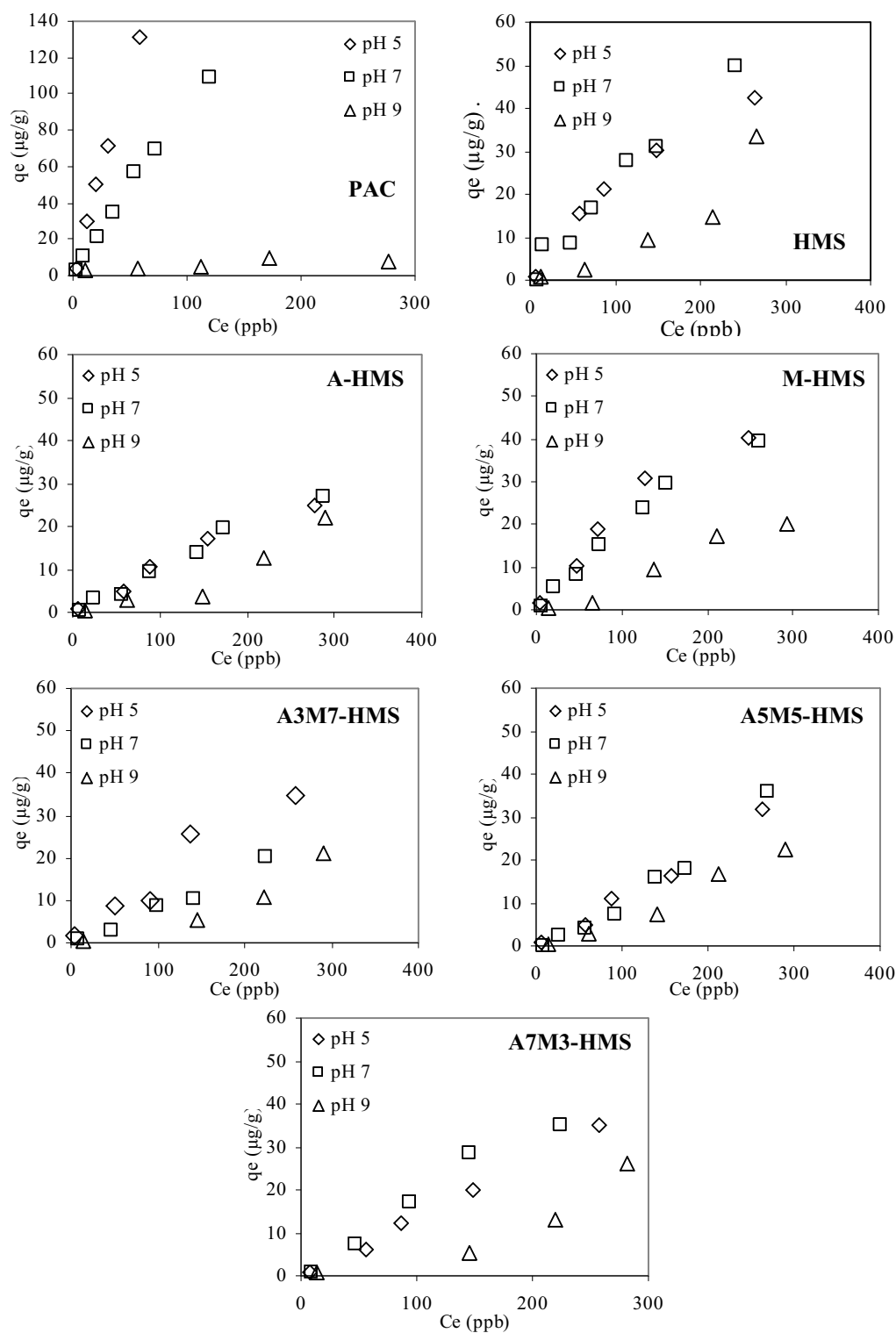
**Figure 2.** DCAA adsorption kinetics of PAC, HMS, A-HMS, M-HMS and bi-functional grafted HMSs; all at pH 7 and an IS of 0.01 M.



**Figure 3.** Adsorption isotherms of HMS, M-HMS, A-HMS and PAC ; pH 7, IS 0.01 M and 25 °C.

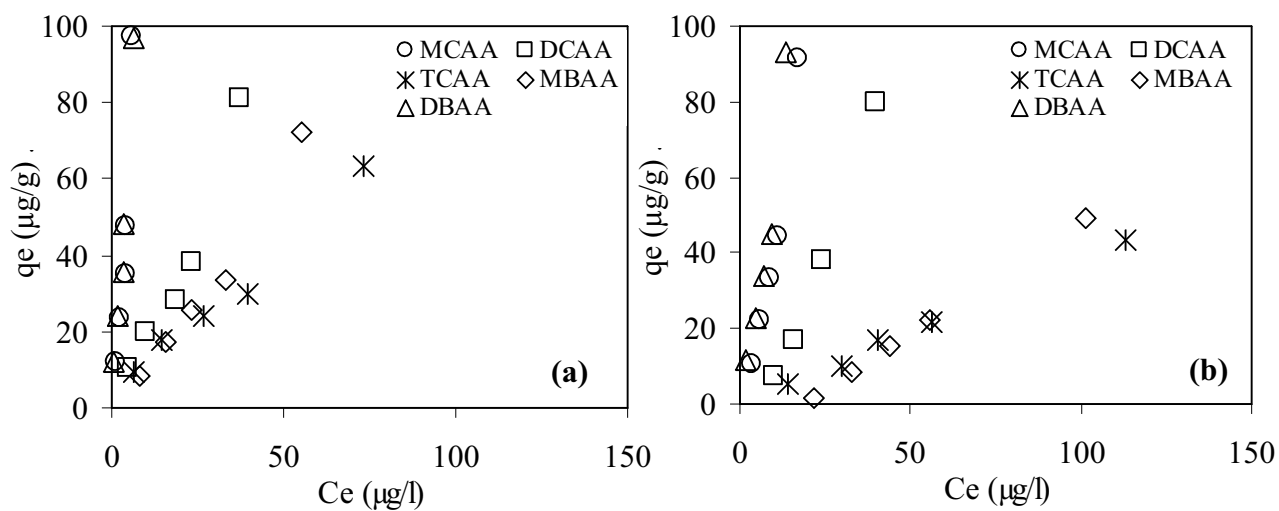


**Figure 4.** Adsorption isotherms of A3M7-HMS, A7M3-HMS and A5M5-HMS; pH 7, IS 0.01 M and 25 °C.



**Figure 5.** Adsorption capacities of PAC, HMS, A-HMS, M-HMS, A3M7-HMS, A5M5-HMS and A7M3-HMS at pH of 5,7 and 9; IS of 0.01 M; 25 °C.





**Figure 6.** A7M3-HMS Adsorption isotherms of HAA<sub>5</sub> groups in mixed solutes (demineralized water) at pH 7, 25 °C and IS 0.01 M (a), comparing with adsorption isotherms of mixed solutes HAAs groups in tap water (b).

# Adsorption of Haloacetic Acids on Functionalized Silica Coated Nanoparticles Comparing with Porous Silicate Materials

Patiparn Punyapalakul<sup>\*\*\*</sup>, Suwat Soonglerdsongpha<sup>\*\*</sup>, Pidchapa Boonyakong<sup>\*</sup>,  
Chutima Kanlayaprasit<sup>\*</sup>, Chawalit Ngamcharussrivichai<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok, 10330, Thailand, email: patiparn.p@eng.chula.ac.th

<sup>\*\*</sup>National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, email: praram\_wat@hotmail.com

<sup>\*\*\*</sup>Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand, email: n\_chawalit@hotmail.com

## EXTENDED ABSTRACT

The control of haloacetic acids (HAAs) is a challenge and a necessity because of the uncertainty over the mechanisms of their generation upon the halogenation of NOM in drinking water, high hydrophilicity, high yield at pH<7 and health effects putatively associated with them. The U.S. Environmental Protection Agency has regulated the total maximum contaminant level (MCL) in drinking water of five HAAs (HAA<sub>5</sub>) including monochloro-, dichloro-, trichloro-, monobromo- and dibromoacetic acid (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA and DBAA) to be less than 60 µg/l in stage 1 and less than 30 µg/l in stage 2. The USEPA classified DCAA as a probable human carcinogen (Group B2) and TCAA as a possible human carcinogen (Group C). Since accepted treatment technologies (e.g., adsorption on granular activated carbon or biologically activated carbon) may not perform well with HAAs due to their very high hydrophilicity (Xie et al., 2002), it is necessary to evaluate alternative adsorbents that decrease the concentration of these compounds in drinking water. According to their limitations and among inherent disadvantages of activated carbon, the recent discovery of silica coated superparamagnetic nanoparticle (SCP) has simulated a renewed interest in adsorbent and catalyst design. SCP is based on the formation of magnetic iron oxide nanoparticles embedded in silica matrix. They have high mechanical rigidity, resistance to solvents, long shelf life and removable by using low energy magnetic field. Moreover, these magnetic supports, including functional groups modified surface, might enhance covalently interaction with affinity ligands of HAAs. Nanosize magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was synthesized by co-precipitation method between ferrous and ferric salt (Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) at ratio 1:2 in basic solution and nitrogen flow to prevent oxidation. Then linolenic acid was applied to prevent agglomeration and stabilized suspension of superparamagnetic nanoparticle (Ma et al., 2006).

Moreover, hexagonal mesoporous silicates (HMSs), faujasite-type zeolite Y (NaY and HY), and activated alumina with well-defined pore size and a uniform surface functional group were hypothesized to have higher surface accessibility and molecular selectivity than powder activated carbon (PAC). The hydrophilicity of the silanol group on SCP and HMSs, as well as positively charged zeolite Y surfaces were expected to have a high affinity to high hydrophilic molecules such as HAAs.

This study evaluates the effects of surface functional groups, crystalline structures and the physico-chemical characteristics of functionalized SCPs comparing with silicate-based adsorbents on the adsorption efficiency of two different types of HAAs; dichloroacetic acid (DCAA) and dibromoacetic acid (DBAA) at low level concentrations (0-300 µg/L). Batch adsorption experiments were carried out with three types of surface functionalized SCPs (i.e., the silanol, 3-aminopropyltriethoxy- and 3-mercaptopropyl-groups) (SCP, A-SCP and M-SCP, respectively) to investigate the effects of the surface functional groups, including the effects of micro- and meso-porous silicate adsorbents on internal surfaces accessibility of above surface functional groups. Moreover, aluminium substitution in microporous silicate structures of zeolite NaY and HY were also compared. Crystalline structures, particle shape and size, surface area,

pore size, surface functional groups, and the surface charges of these materials were measured by XRD, SEM, nitrogen adsorption isotherm, FT-IR, acid-base titration, etc. We evaluated the adsorption isotherm, adsorption kinetic, effect of pH (5, 7 and 9), together with a theoretical evaluation of the surface properties of the adsorbents and adsorbate to elucidate the adsorption capacities and mechanisms of superparamagnetic particle and porous silicate adsorbents comparing with PAC.

Grafted organic functional groups on SCP didn't affect to surface area, particle size and surface charge of SCP and M-SCP and A-SCP significantly, comparing with porous silicate. The presence of organo-functional groups on all functionalized HMS (A-HMS and M-HMS) affects average pore size; in particular, the hexagonal mesostructure of pores in the 3-aminopropyltriethoxy-groups may deform and increase pore size.

Adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model for both DCAA and DBAA adsorption on all adsorbents, indicating that the adsorption step involved chemisorption. The correlation coefficients of the Langmuir and Freundlich isotherms calculated by linear regression did not differ significantly. Chloroacetic acids (DCAA) can be adsorbed higher than bromoacetic acids (DBAA). Adsorption capacities of pristine and functionalized SCPs were higher than micro- and meso-porous silicate. It was suggested that diffusion to internal surfaces of porous adsorbents were limiting factor for HAAs adsorption. The results showed that silanol groups on pristine SCP and HMS, as well as un-grafted silanol groups of M-HMS had higher DCAA and DBAA adsorption capacities than 3-aminopropyltriethoxy-groups of A-SCP and A-HMS. Hydrogen bonding between silanol groups (Si-OH) of surfaces and HAAs played a more important role than the electrostatic attraction force caused by surface functional groups. HAAs adsorption on A-HMS was limited by lower surface area and hydrogen bonding between grafted 3-aminopropyltriethoxy-groups and residual silanol groups, proved by the FT-IR broad peak at 3647  $\text{cm}^{-1}$ . NaY and HY zeolites had less silanol groups as the main functional group on the surface to adsorb HAAs than HMS because of the substitution of aluminum, as well as a lower accessibility of hydrated HAAs molecules to the zeolite micropore structures.

At low level concentration of HAAs, polar surface will undergo hydrogen bonding with water rather than attract a polar molecule that is dissolved in water. Therefore, removal of polar HAAs by polar adsorbents might be affected by water, comparing with high concentration of HAAs.

SCPs and HMSs are favorable for use as adsorbent for removal HAAs from disinfection process of water supply system, because of high adsorption efficiency and specific molecular selectivity. In addition, separation of SCPs from water can easily be enhanced and controlled direction by adding low energy magnetic field.

**KEYWORDS:** Haloacetic acids (HAAs), Superparamagnetic Nanoparticle, Hexagonal Mesoporous Silicate, Zeolite Y, Surface functional groups, Adsorption

# การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติ

## ซูเปอร์พาราแมกเนติก

### Adsorption of Haloacetic Acids by Superparamagnetic Particles

พิชชาภา บุญญคง<sup>1</sup> และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล<sup>2\*</sup>

Pidchapa Boonyakong<sup>1</sup> and Patiparn Punyapalakul<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>นิสิตบัณฑิตศึกษา ; <sup>2\*</sup>อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

\*โทรศัพท์ : 086-859-5620, โทรสาร : 0-2218-6666, E-mail : patiparn.p@eng.chula.ac.th

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงปรากฏการณ์การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกซึ่งเป็นสารพลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรคในกระบวนการผลิตน้ำประปา โดยใช้อนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์ซึ่งมีคุณสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทำให้การแยกอนุภาคออกจากน้ำทำได้ง่ายขึ้นโดยใช้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกถูกเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดหมู่ฟังก์ชันแบบเฉื่อยและแบบหมู่ฟังก์ชันคู่ที่สัดส่วน 1:1 โดยหมู่ฟังก์ชันที่ศึกษา ได้แก่ หมู่อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต เพื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ชนิดผง จากผลการทดลองพบว่าการดูดซับ HAA5 บนตัวกลางดูดซับทุกชนิดเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 24 ชั่วโมง และตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ (SCP, A-SCP และ AM-SCP) มีประสิทธิภาพในการดูดซับ HAA5 สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP) อีกทั้งชนิดของกรดฮาโลอะซิติก องค์ประกอบที่แตกต่างกัน และปริมาณอะตอมคลอรีนและโบรมีนในโครงสร้างของ HAA5 มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5 โดยโมเลกุล HAA5 ที่มีจำนวนอะตอมฮาโลเจนน้อยจะถูกดูดซับได้ดีกว่า HAA5 ที่มีจำนวนอะตอมฮาโลเจนมาก และโครงสร้าง HAA5 ที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบถูกดูดซับได้มากกว่าชนิดที่มีโบรมีนอะตอม นอกจากนี้พบว่า ประจุบนพื้นผิว หมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิว ความชอบน้ำของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด ก็มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5 อีกด้วย

**คำสำคัญ :** กรดฮาโลอะซิติก; อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก; หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว; การดูดซับ

## Abstract

In this study, adsorption of haloacetic Acids (HAA5), disinfection by-products (DBPs), by using modified superparamagnetic magnetite nanoparticles. Superparamagnetic magnetite nanoparticles were synthesized and modified surface by silica coating (SCP) and organic functional groups grafting. 3-aminopropyltriethoxy- and 3-mercaptopropyl-functional groups were grafted on SCP surface by single and bi-functional groups (1:1 ratio) grafting method. From the obtained results, it was found that the adsorption of HAA5 on each adsorbents can reach equilibrium time at 24 hr. The hydrophilic adsorbents (SCP, A-SCP and AM-SCP) had higher adsorption capacity than hydrophobic one (M-SCP). Furthermore, the different types of halogen atom and density of chlorine and bromine atom in the HAA5 molecular structures could directly affect to adsorption capacities of HAA5. Low density of halogen atom in molecular structure of HAA5 had higher adsorption capacity comparing with higher density of halogen atom. However, the presence of chlorine atom in the structures of HAA5 could enhance adsorption capacity comparing with bromine atom. Moreover, surface charge, surface functional group, hydrophobicity of each superparamagnetic particles could affect to adsorption capacity of HAA5.

**Keywords :** Haloacetic acids; Superparamagnetic Particles; Functional group; Separation; Adsorption

## บทนำ

กรดฮาโลอะซิติกเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้หนึ่งที่เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีของสารฆ่าเชื้อโรค เช่น ที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตน้ำดื่มและน้ำประปา ร่วมกับอินทรีย์สารในธรรมชาติ (NOM) ที่มีอยู่ในน้ำดิบ โดยกรดฮาโลอะซิติกมีความสามารถในการละลายน้ำสูงและมีมวลโมเลกุลต่ำ โดย USEPA ได้จัดให้กรดฮาโลอะซิติก 5 ชนิด (HAA5) ซึ่งได้แก่ ไดแก๊ กรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCAA) กรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA) กรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA) กรดโมโนโบรโมอะซิติก (MBAA) และกรดไดโบรโมอะซิติก (DBAA) เป็นสารก่อมะเร็งในกลุ่ม 2B มีอันตรายต่อสุขภาพมนุษย์

การกำจัดกรดฮาโลอะซิติกในน้ำดื่ม นั้น สามารถใช้วิธี Photodegradation แต่จะทำให้เกิดคลอโรฟอร์มซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูงกว่า [1],[2] สำหรับการกำจัดกรดฮาโลอะซิติกด้วยกระบวนการดูดซับนั้น เป็นการศึกษาการดูดซับ DCAA ซึ่งมีการพัฒนาพื้นผิวของตัวกลางดูดซับมีโซพอร์สซิลิเกต (HMS) ให้มีความสามารถในการดูดซับมากขึ้น ด้วยการต่อติดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ ได้แก่ หมู่อะมิโน ซึ่งเป็นการเพิ่มความชอบน้ำให้แก่ตัวกลางดูดซับ และทำให้พื้นผิวมีประจุเป็นบวกสูง และสามารถดึงดูดกับกรดฮาโลอะซิติกที่มีประจุเป็นลบได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อมีการต่อติดด้วย 2 หมู่ฟังก์ชัน นั่นคือ หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโตจะสามารถดูดซับ DCAA ได้ดีกว่าอันกัมมันต์ชนิดผงด้วย แต่อย่างไรก็ตามการศึกษาการดูดซับ DCAA เป็นเพียงตัวแทนของกรดฮาโลอะซิติกทั้งหมดและไม่ครอบคลุมถึงความเข้มข้นต่ำซึ่งเกิดในสถานการณ์ใช้งานจริง [3] ส่วนการศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์ (magnetite nanoparticles) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ของเฟอร์รัสและเฟอร์ริกในสถานะที่เป็นผง ทำให้ได้อนุภาคนาโนที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ที่มีการกระจายตัวที่ดี ซึ่งเมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเคลือบด้วยซิลิกา และต่อติดหมู่ฟังก์ชัน จะเป็นการช่วยเพิ่มความสามารถในการตรึงหรือยับยั้งสารไว้ที่ผิวของอนุภาคได้ [4],[5] และนอกจากนั้นยังมีการนำ อนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์ เป็นตัวกลางในการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นในน้ำเสียที่ถูกกักตุนออกมาจากแผงวงจรของอุตสาหกรรมผลิตสารกึ่งตัวนำ (CMP wastewater) อนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถแยกออกจากสารละลายได้ด้วยแรงแม่เหล็ก ซึ่งสามารถทำให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคอื่นๆ ในน้ำได้ด้วยแรงดูดทางไฟฟ้าสถิตอีกด้วย [6] แต่โดยส่วนใหญ่แล้วการนำอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกมักจะนำมาประยุกต์ใช้ในการการแพทย์โดยการนำ Superparamagnetic iron oxide nanoparticles ที่

มีพื้นผิวที่เหมาะสมสำหรับใช้ในทางการแพทย์ เช่น การซ่อมแซมเนื้อเยื่อ หรือการส่งถ่ายยา เป็นต้น [7] ในทางสิ่งแวดล้อมยังไม่ค่อยใช้กันมากนัก

งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการนำอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic Particles) เป็นตัวกลางดูดซับกรดฮาลออะซิติกที่มีความสำคัญ 5 ชนิด (HAA5) ตามที่ US EPA ประกาศ ซึ่งได้แก่ MCAA, DCAA, TCAA, MBAA และ DBAA โดยมีการปรับปรุงพื้นผิวของตัวกลางดูดซับด้วยหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิด ได้แก่ หมู่อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต โดยมีการเปรียบเทียบปรากฏการณ์การดูดซับระหว่างอนุภาคที่มีการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน 1 หมู่ และ 2 หมู่ รวมถึงความแตกต่างของโครงสร้างของกรดฮาลออะซิติกแต่ละชนิด นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของพีเอชที่มีต่อการดูดซับด้วย

## อุปกรณ์และวิธีการ

### การสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับ

สังเคราะห์อนุภาคนาโนชนิดแมกเนไทต์ (magnetite nanoparticles) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เคลือบผิวด้วยซิลิกา และต่อติดหมู่ฟังก์ชันสองชนิดคือ หมู่อะมิโน และหมู่เมอร์แคปโต ทั้งแบบเดี่ยวและแบบหมู่ฟังก์ชันคู่ที่สัดส่วน 1:1 [4],[5]

### การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับ

วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวกลางดูดซับที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ขนาดและลักษณะพื้นผิวของอนุภาค วิเคราะห์ด้วย SEM, พื้นที่ผิว วิเคราะห์ด้วย BET Isotherm, ประจุบนพื้นผิว วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตกรด-เบส, หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว วิเคราะห์ด้วย FT-IR, โครงร่างผลึก วิเคราะห์ด้วย XRD และหาปริมาณธาตุองค์ประกอบ ด้วย CHONS element analyzer และ UV-VIS spectrometer [3]

### การศึกษาการดูดซับกรดฮาลออะซิติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก

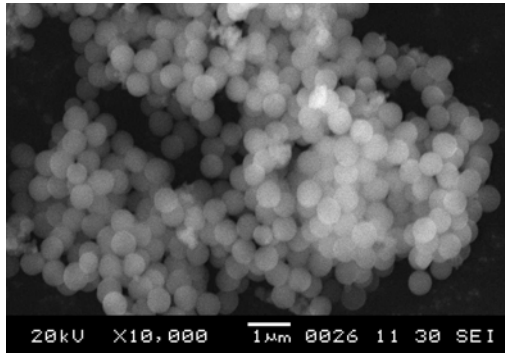
ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับกรดฮาลออะซิติก (HAA5) แต่ละชนิด โดยแปรค่าเวลาตั้งแต่ 0 – 48 ชั่วโมง โดยใช้ตัวกลางดูดซับ 2 g/l ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ HAA5 เป็น 100 ppb ควบคุมพีเอชของสารละลายให้เท่ากับ 7 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และควบคุม ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร เขย่าเชิงกล ที่อุณหภูมิ  $25 \pm 2$  องศาเซลเซียส ความเร็ว 250 รอบต่อนาที จนกว่าจะเข้าสู่เวลาที่สมดุล และศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด ในช่วงความเข้มข้นของ HAA5 ต่ำ (0 – 300 ppb) โดยควบคุมพีเอช ตัวแปรอื่นๆ เช่นเดียวกับการศึกษาจลนพลศาสตร์ และศึกษาผลของพีเอชต่อการดูดซับ โดยมีการแปรค่าพีเอชของสารละลายเป็น 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ โดยควบคุม ionic strength, อุณหภูมิและความเร็วในการเขย่าเช่นเดียวกับการศึกษาจลนพลศาสตร์ ซึ่งในการวิเคราะห์ปริมาณของกรดฮาลออะซิติกใช้วิธีการของ USEPA Method 552.2 โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี-อิเล็กโตรอนแคปเจอร์ดีเทคเตอร์ (GC-ECD)

## ผลการทดลองและวิจารณ์

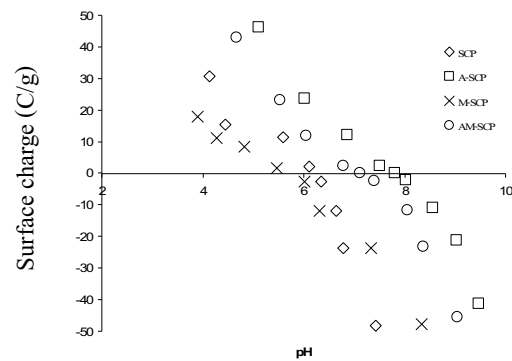
### การศึกษาสมบัติของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

จากการสังเคราะห์ตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก 4 ชนิด ได้แก่ อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่เคลือบผิวด้วยซิลิกา (SCP), อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดด้วยหมู่อะมิโน (A-SCP), อนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดด้วยหมู่เมอร์แคปโต (M-SCP) และอนุภาคที่มีการเคลือบผิวด้วยซิลิกาและทำการต่อติดทั้งสองหมู่ฟังก์ชัน (AM-SCP) และนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวกลางแต่ละชนิด พบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะกลม พื้นผิวเรียบและมีขนาดใกล้เคียงกัน แสดงดังรูปที่ 1 ก) และผลของการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวของตัวกลางทั้ง 4 ชนิด สามารถบอกค่าพีเอชที่ทำให้ประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ (pH zpc) แสดงดังรูปที่ 1 ข) สำหรับสมบัติบางอย่าง

เปลี่ยนแปลงไปตามหมู่ฟังก์ชันที่ทำการติดที่ผิว ซึ่งจากการทดลองสมบัติของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิดสามารถสรุปได้ ดังแสดงในตารางที่ 1



ก.



ข.

รูปที่ 1 ก. ลักษณะของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกที่เคลือบผิวด้วยซิลิกา (SCP)

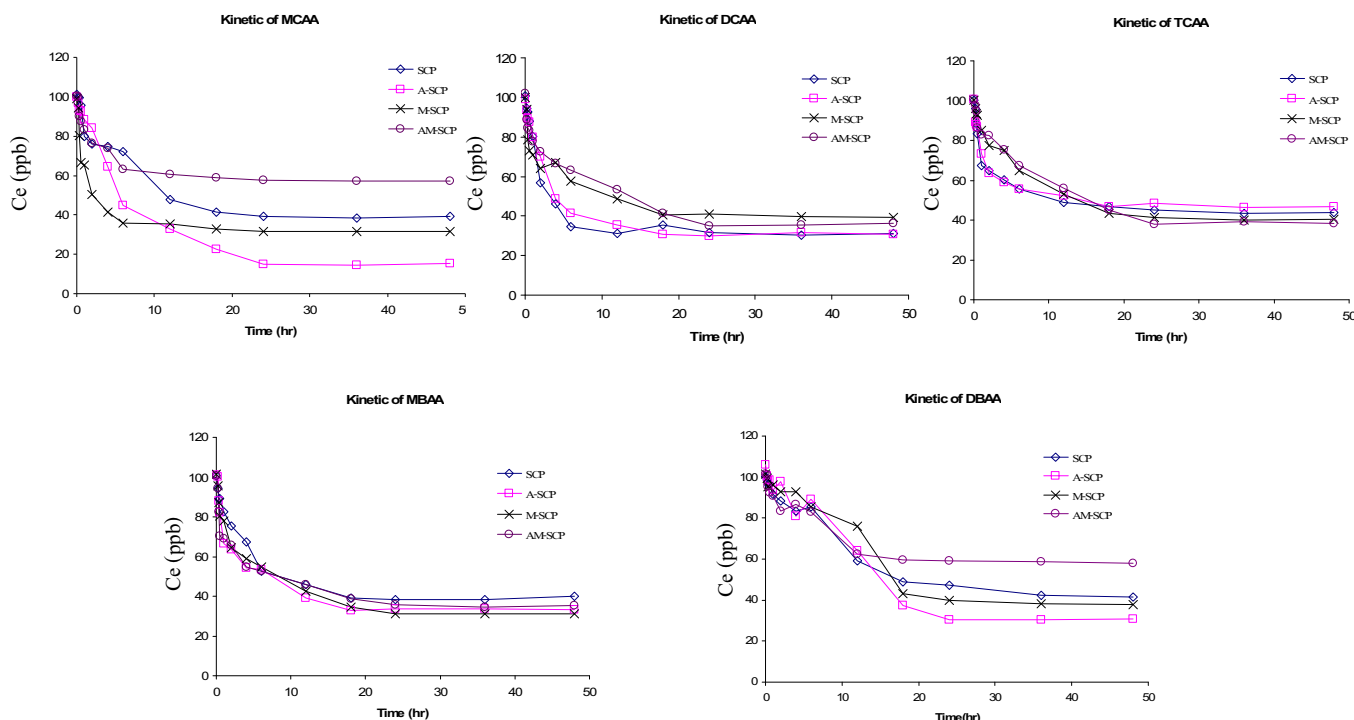
ข. ประจุบนพื้นผิวของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

ตารางที่ 1 ลักษณะสมบัติทางกายภาพของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกแต่ละชนิด

| ตัวกลางดูดซับ                                                       | ขนาดอนุภาค (nm) | พื้นที่ผิว ( $m^2/g$ ) | pH zpc | หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว | %S บนพื้นผิว | %N บนพื้นผิว | สมบัติพื้นผิว      |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------|--------|-----------------------|--------------|--------------|--------------------|
| Superparamagnetic Silica particle (SCP)                             | 512             | 58.01                  | 6.2    | ซิลานอล               | -            | -            | ชอบน้ำ             |
| Superparamagnetic amino-silane Silica particle (A-SCP)              | 545             | 56.84                  | 7.8    | อะมิโน                | -            | 1.15         | ชอบน้ำ             |
| Superparamagnetic mercapto-silane Silica particle (M-SCP)           | 536             | 57.09                  | 5.6    | เมอร์แคปโต            | 5.92         | -            | ไม่ชอบน้ำ          |
| Bi-functional Superparamagnetic Silica particle (AM-SCP)(1:1 ratio) | 550             | 56.70                  | 7.1    | อะมิโนและเมอร์แคปโต   | -            | -            | ชอบน้ำและไม่ชอบน้ำ |

#### การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับกรดอะมิโนของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ HAA5 แต่ละชนิด เพื่อหาเวลาที่ความเข้มข้นของสารเข้าสู่สมดุล โดยแปรค่าเวลาตั้งแต่ 0 – 48 ชั่วโมง จนกว่าจะเข้าสู่เวลาที่สมดุล จากการทดลองพบว่า เวลาที่เข้าสู่สมดุลของการดูดซับ HAA5 แต่ละชนิดของตัวกลางทุกชนิดมีระยะเวลาใกล้เคียงกันคือ 24 ชั่วโมง โดยที่การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 5 ชั่วโมงแรก และจะเริ่มเข้าสู่สมดุลที่ชั่วโมงที่ 20 ดังแสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 จลนพลศาสตร์การดูดซับของตัวกลางดูดซับอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พารามแมกเนติกชนิดต่าง ๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

#### การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5 ของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิด

จากการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่า ตัวกลางดูดซับชนิดชอบน้ำ (SCP, A-SCP และ AM-SCP) มีประสิทธิภาพในการดูดซับ HAA5 สูงกว่าตัวกลางดูดซับชนิดไม่ชอบน้ำ (M-SCP) อีกทั้งชนิดของธาตุสาลโคเจนมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน และปริมาณอะตอมคลอรีนและโบรมีนในโครงสร้างของ HAA5 รวมถึงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดก็ยังมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับอีกด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

#### ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5

หมู่ซิลานอล (Si-OH) ของ SCP มีประสิทธิภาพในการดูดซับกรดสาลโคเจดิกอยู่ในระดับกลางเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคชนิดอื่น ๆ ซึ่งลักษณะของการดูดซับนั้นเป็นการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ซิลานอลกับ HAA5 แต่ละชนิด ซึ่ง SCP มีประสิทธิภาพในการดูดซับ MCAA และ DCAA สูงกว่า TCAA, MBAA และ DBAA ตามลำดับ

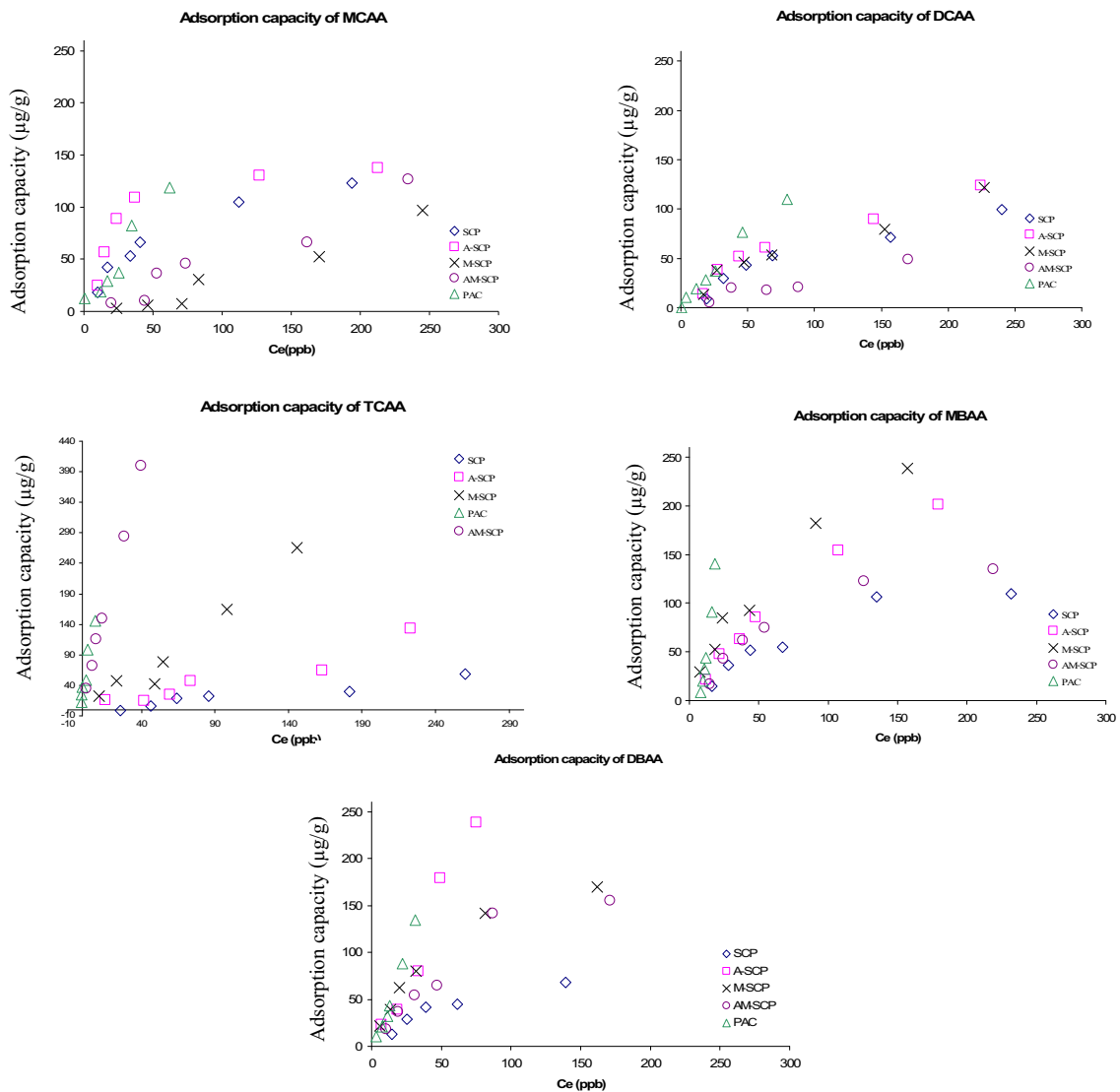
หมู่อะมิโนของ A-SCP มีประสิทธิภาพในการดูดซับ MCAA, DCAA และ DBAA สูงที่สุด และใกล้เคียงการดูดซับของ PAC ซึ่งเป็นผลมาจากประจุบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับ โดยที่ A-SCP มีค่า pH<sub>zpc</sub> เท่ากับ 7.8 ทำให้ในช่วงพีเอช 7 เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างประจุบวกบนพื้นผิวกับประจุลบของ HAA5 และยังทำให้ A-SCP มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่า SCP ที่มีประจุเป็นลบ ที่พีเอช 7

หมู่เมอร์แคปโตของ M-SCP มีประสิทธิภาพในการดูดซับ MBAA สูงที่สุด ตามด้วย DBAA, TCAA ซึ่งที่พีเอช 7 พื้นผิวจะมีสภาพเป็นประจุลบ จึงอาจกล่าวได้ว่า แรงที่ใช้ในการดูดซับ HAA5 ไม่ใช่แรงทางไฟฟ้าสถิตซึ่งจะดึงดูดกันระหว่างพื้นผิวที่มีประจุตรงกันข้ามกัน ซึ่งอาจเป็นเพราะความไม่ชอบน้ำของ M-SCP ทำให้ MBAA (pKa 2.89) ที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำมากกว่า HAA5 ตัวอื่นๆ มีประสิทธิภาพในการดูดซับบน M-SCP ได้สูง





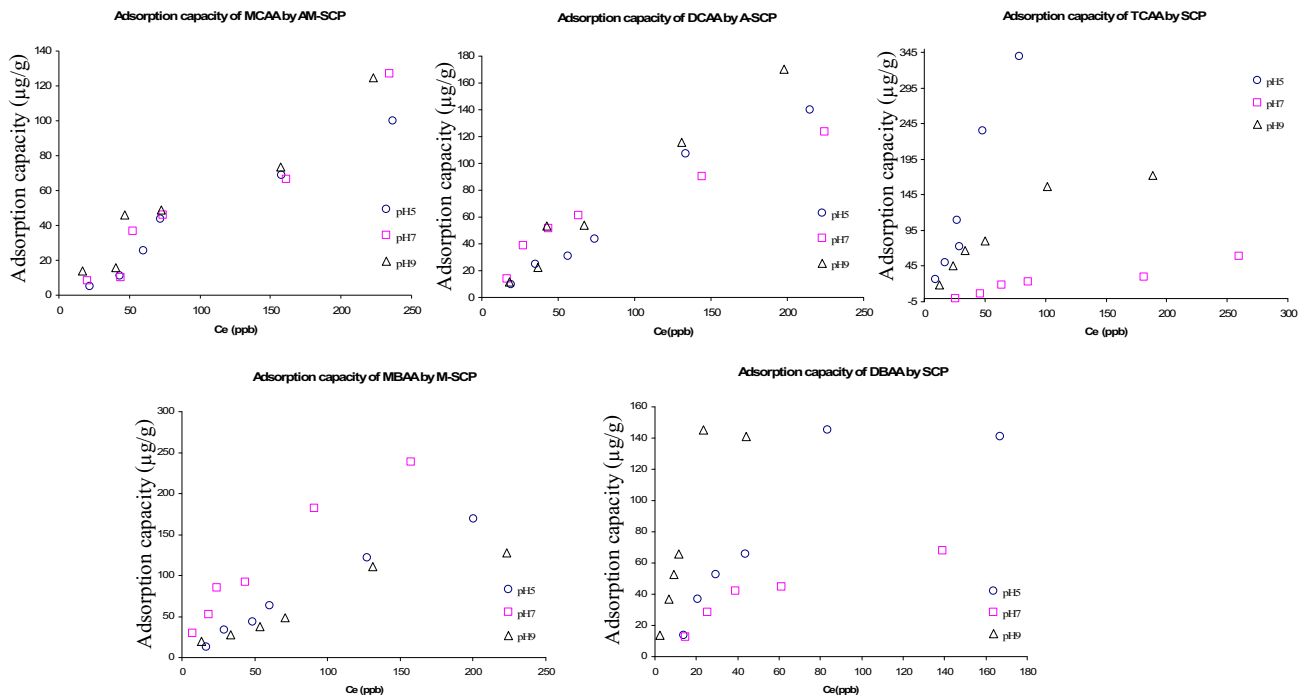
แต่สำหรับมลสารบางตัว ได้แก่ DCAA, MBAA และ DBAA ดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่า A-SCP, M-SCP และ SCP มีประสิทธิภาพการดูดซับใกล้เคียงกัน เป็นผลมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนของตัวกลางกับมลสาร ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่ทำการต่อติดนั้นไม่มีผลต่อการดูดซับ และสำหรับการดูดซับ TCAA นั้น ตัวกลางที่มีการต่อติด 2 หมู่ฟังก์ชัน (AM-SCP) มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่าหมู่เดี่ยว (SCP, A-SCP และ M-SCP) ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวกลางดูดซับทำให้ AM-SCP มีประสิทธิภาพในการดูดซับ TCAA ได้ใกล้เคียงกับ PAC



รูปที่ 3 ประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกแต่ละชนิดของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกชนิดต่าง ๆ (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

#### ผลของพีเอชต่อประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5

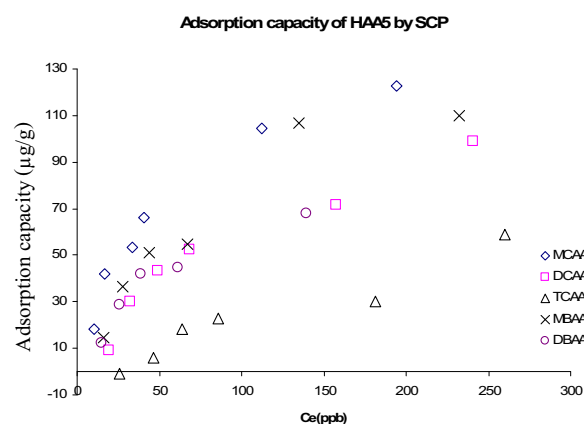
จากการศึกษาการดูดซับ HAA5 แต่ละชนิดโดยมีการแปรค่าพีเอชของสารละลายเป็น 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่า พีเอช มีผลต่อการดูดซับ HAA5 บนตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แม้พีเอชที่ลดลงจะทำให้ประจุบนพื้นผิวมีความเป็นบวกมากขึ้นก็ตาม ซึ่งจากผลโดยส่วนใหญ่พบว่า ที่พีเอช 7 ตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดมีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดี อาจเป็นผลจากพันธะไฮโดรเจน



รูปที่ 4 ผลของพีเอชที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5 ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พารามagnetic ชนิดต่าง ๆ

#### ผลของโครงสร้างของ HAA5 แต่ละชนิดต่อประสิทธิภาพการดูดซับ

จากการทดลองพบว่า ตัวกลางดูดซับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับ HAA5 แต่ละชนิดไม่เท่ากัน อาทิเช่น กรณีตัวกลางดูดซับ SCP มีความสามารถในการดูดซับ MCAA สูงที่สุด รองลงมาคือ MBAA, DCAA, DBAA และที่น้อยที่สุดคือ TCAA ซึ่งอาจอธิบายได้ถึงลักษณะโครงสร้างผลสารที่ต่างกันก็มีผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ โดยแปรผันตามจำนวนธาตุฮาโลเจนในโมเลกุล HAA5 ซึ่งจำนวนอะตอมฮาโลเจนน้อยจะถูกดูดซับได้ดีกว่า HAA5 ที่มีจำนวนอะตอมฮาโลเจนมาก และโครงสร้าง HAA5 ที่มีคลอรีนอะตอมเป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพสูงกว่าชนิดที่มีโบรมีนอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ประสิทธิภาพการดูดซับ HAA5 ของอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พารามagnetic (ที่ pH 7, ionic strength 0.01 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)



## สรุปผล

ประสิทธิภาพของการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกนั้น มีความสัมพันธ์กับ ประจุและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ความชอบน้ำไม่ชอบน้ำ รวมถึงโครงสร้างของ HAA5 แต่ละชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิด, จำนวน อะตอมของหมู่ฮาโลเจนรวมถึงค่า pKa ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วการดูดซับมีประสิทธิภาพสูงที่พีเอช 7 ซึ่งอยู่ในสภาวะเป็นกลาง และมีประสิทธิภาพการดูดซับใกล้เคียงกับ PAC

## ข้อเสนอแนะ

หลังจากดูดซับ HAA5 ด้วยอนุภาค SCPs นั้น สามารถทำสักต์ HAA5 ออกมาด้วยวิธีของ US EPA ซึ่งจะได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถนำ SCPs กลับมาใช้ใหม่ได้ จึงไม่มีความจำเป็นต้องกำจัดกากตะกอนที่เกิดขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Spangenberg D., Möller U. and Kleinermanns K. 1996. Photooxidation of exhaust pollutants IV. Photocatalytic and thermal decomposition of trichloroacetic acid: degradation efficiencies and products, Chemosphere 33 : 43–49.
- [2] Wu C., Wei D., Fan J. and Wang L. 2001. Photosonochemical degradation of trichloroacetic acid in aqueous solution, Chemosphere 44. 1293–1297.
- [3] 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.
- [4] Liu X., Ma Z., Xing J. and Liu H. 2004. Preparation and characterization of amino–silane modified superparamagnetic silica nanospheres. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 270: 1–6
- [5] Liu X., Xing J., Guan Y., Shan G. and Liu H. 2004. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 238: 127–131.
- [6] Chin C.M., Chen P.W. and Wang, L.J. 2006. Removal of nanoparticles from CMP wastewater by magnetic seeding aggregation. Chemosphere 63: 1809-1813.
- [7] Gupta, A.K.; and Gupta, M. 2004. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Biomaterials 26: 3665-4021.



## ทำเนียบวิทยากร

|                        |                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ชื่อบทความ             | การดูดซับกรดฮาโลอะซิติกโดยใช้อนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก<br>Adsorption of Haloacetic Acids by Superparamagnetic Particles                                                                                                                             |
| ผู้นำเสนอบทความ        | นางสาวพิชชาภา บุญญคง                                                                                                                                                                                                                                           |
| สถานที่ทำงาน           | ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย                                                                                                                                                                                             |
| โทรศัพท์               | 086-859-5620                                                                                                                                                                                                                                                   |
| ประวัติการศึกษา        | - ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม) หลักสูตร วิทยาศาสตรบัณฑิต<br>สาขาเคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง<br>- กำลังศึกษาระดับ ปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์<br>จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |
| ตำแหน่งหน้าที่ปัจจุบัน | นิสิตปริญญาโท                                                                                                                                                                                                                                                  |

# ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวมีโซพอร์สซิลิเกต

## ต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

### Effects of Surface Functional Groups of Mesoporous

### Silicates on Haloacetic Acids Adsorption

ชุตินา กัลยาประสิทธิ์<sup>1</sup> และ ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล<sup>2\*</sup>

Chutima Kanlayaprasit<sup>1</sup> and Patiparn Punyapalakul<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>นิสิตบัณฑิตศึกษา ; <sup>2\*</sup>อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

\*โทรศัพท์ : 087-828-7425, โทรสาร : 0-2218-6666, E-mail : patiparn.p@eng.chula.ac.th

#### บทคัดย่อ

มีโซพอร์สซิลิเกตถูกสังเคราะห์และปรับปรุงพื้นผิวด้วยการติดหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต รวมทั้งแทนที่ธาตุโลหะไททานเนียมในโครงสร้างผลึกเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกประเภทต่างๆ 5 ชนิด (HAA<sub>5</sub>) โดยทำการศึกษาจนผลศาสตร์และไอโซเทิร์มการดูดซับของ HAA<sub>5</sub> ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ รวมถึงผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับ พบว่า มีโซพอร์สซิลิเกตที่ติดหมู่อะมิโนมีความสามารถในการดูดซับสูงสุดเมื่อเทียบกับหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะเนื่องจากผลของประจุบนพื้นผิว ในขณะที่มีโซพอร์สซิลิเกตที่มีหมู่ซิลานอลยังมีความสามารถในการดูดซับสูงเนื่องจากพันธะไฮโดรเจน จากการศึกษาผลของพีเอชพบว่าความสามารถในการดูดซับแปรผันตามแรงดึงดูดและแรงผลักทางไฟฟ้า โดยความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติกชนิดต่างๆ ขึ้นอยู่กับค่า pKa ชนิดและจำนวนอะตอมของหมู่ฮาโลเจน

**คำสำคัญ :** กรดฮาโลอะซิติก; มีโซพอร์สซิลิเกต; การดูดซับ; หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

#### Abstract

Hexagonal mesoporous silicates (HMSs) were synthesized and modified by surface functional groups grafting with 3-aminopropyltriethoxy- and 3-mercaptopropyl- groups, including titanium substitution in crystalline structure. Adsorption efficiencies of 5 types of haloacetic acid (HAA<sub>5</sub>) at low concentration were investigated including, effect of pH on adsorption mechanism. The results showed that, 3-aminopropyltriethoxy- grafted HMS had highest adsorption capacities by comparing with specific surface area due to positive surface charge. HMS had high capacities because of hydrogen bonding of silanol group. Furthermore, adsorption capacities of HAA<sub>5</sub> were significantly affected by surface charges caused by changing pH. Adsorption efficiencies of each types of HAA<sub>5</sub> strongly depend on pKa and amount of halogen atom in molecule structures.



**Keywords :** Haloacetic acids; Mesoporous silicate; Adsorption; Surface functional group

## บทนำ

กรดฮาโลอะซิติกเป็นสารพลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรคโดยกระบวนการเติมคลอรีนในการผลิตน้ำดื่ม หรือน้ำประปา มีทั้งหมด 9 ชนิด แต่มี 5 ชนิด(HAA<sub>5</sub>) ที่มีการออกข้อบังคับเพื่อควบคุมปริมาณในน้ำดื่มได้แก่ กรดโมโนคลอโรอะซิติก (MCAA) กรดไดคลอโรอะซิติก (DCAA) กรดไตรคลอโรอะซิติก (TCAA) กรดโมโนโบรโมอะซิติก (MBAA) และ กรดไดโบรโมอะซิติก (DBAA) จากการวิจัยพบว่า HAA<sub>5</sub> เป็นสารที่สามารถก่อให้เกิดมะเร็ง US EPA จึงออกข้อบังคับเพื่อควบคุมปริมาณของ HAA<sub>5</sub> เป็นค่าสูงสุดของระดับการปนเปื้อน (MCLs) เท่ากับ 0.06 mg/l [1]

แม้จะมีการออกข้อบังคับ แต่ระดับความเป็นพิษของ HAA<sub>5</sub> นับวันยิ่งทวีความรุนแรงขึ้นเรื่อยๆ เพื่อป้องกันไม่ให้นมนุษย์ได้รับอันตราย จึงจำเป็นต้องกำจัด HAA<sub>5</sub> ออกจากน้ำดื่มหรือน้ำประปา ซึ่งวิธีกำจัดที่ใช้ในปัจจุบัน เช่น การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัดต่ำ เนื่องจากสารประกอบของธาตุฮาโลเจนถูกดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ได้ยากเพราะมีสมบัติความชอบน้ำสูงและมีมวลโมเลกุลต่ำ จึงมีการคิดค้นตัวกลางดูดซับชนิดใหม่ คือ มีโซพอร์ซิลิเกต (HMS) ซึ่งมีความเป็นเอกรูปสูง อีกทั้งยังมีศักยภาพสูงในการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด HAA<sub>5</sub> โดยการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และการแทนที่โลหะไททาเนียมบนพื้นผิว จากการดูดซับ HAA<sub>5</sub> ในช่วงความเข้มข้นสูง [2] พบว่า ประจุบวกบนพื้นผิวของ HMS มีผลดีต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับ HAA<sub>5</sub> อย่างไรก็ดีตาม ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0-400 µg/l) บทบาทของพันธะไฮโดรเจนระหว่างน้ำกับ HAA<sub>5</sub> ซึ่งส่งผลโดยตรงกับความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวที่มีหมู่ฟังก์ชันแบบต่างๆ ยังไม่ชัดเจน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชัน และค่าพีเอชที่มีต่อความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> อีกทั้งโครงสร้างอะตอมของ HAA<sub>5</sub> แต่ละชนิดที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวตัวกลางดูดซับชนิดต่างๆ

## อุปกรณ์และวิธีการ

### การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกต (HMS)

นำเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (TEOS) ไดคลอซิลามีน (DDA) เอทานอล และน้ำ ในอัตราส่วนต่อโมล 1 : 0.27 : 9.09 : 29.6 ตามลำดับ ผสมภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยการปั่นกวนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นจึงกรองแล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง [2]

### การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตที่มีการแทนที่ด้วยธาตุโลหะไททาเนียม (Ti-HMS)

สังเคราะห์โดยใช้ TEOS, DDA, เอทานอล น้ำ และเตตระไอโซโพรพิลออร์โธไททาเนต ในอัตราส่วนต่อโมลเท่ากับ 1 : 0.27 : 9.09 : 29.6 : 0.01 ตามลำดับ ผสมภายใต้สภาวะบรรยากาศ โดยปั่นกวนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นจึงกรองแล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง [3]

### การสังเคราะห์เฮกซะกอนอลมีโซพอร์ซิลิเกตที่ติดหมู่ฟังก์ชัน (A-HMS, M-HMS, A3M7, A5M5 และ A7M3)

ใช้ TEOS, DDA, เอทานอล และน้ำ ในอัตราส่วนต่อโมลเท่ากับ 1 : 0.25 : 10.25 : 50 ตามลำดับ ผสมภายใต้สภาวะบรรยากาศ ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงเติมหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ 3-aminopropyltriethoxy- หรือ 3-mercaptopropyl- ในอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันดังแสดงในตารางที่ 1 ปั่นกวนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นจึงกรองแล้วตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง และนำไปสกัดด้วยวิธีซ็อกเก็ตเป็นเวลา 72 ชั่วโมง[2] อัตราส่วนที่เลือกใช้ในการวิจัยนี้จะทำให้ได้ HMS ที่มีโครงสร้างดีกว่าสูตรอื่น ที่เมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวแล้วอาจทำให้เกิดการพังของโครงสร้างได้มากกว่า

ตารางที่ 1 แสดงอัตราส่วนของหมู่ฟังก์ชันอะมิโนและเมอร์แคปโตที่ใช้ต่อติดมีโซพอร์สซิลิกเกต

| สารเคมี (Molar ratio)            | A-HMS | A7M3  | A5M5  | A3M7  | M-HMS |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3-aminopropyltriethoxysilane     | 0.25  | 0.175 | 0.125 | 0.075 | -     |
| 3-mercaptopropyltrimethoxysilane | -     | 0.075 | 0.125 | 0.175 | 0.25  |

#### การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของเฮกซะกอนอลมีโซพอร์สซิลิกเกตชนิดต่างๆ

วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ, ขนาดของรูพรุน, ปริมาตรรูพรุน โดยใช้ไอโซเทิร์มของการดูดซับในโครเจนด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer และวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวโดยวิธีการไทเทรตกรด-เบส รวมถึงวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดังกล่าวด้วย FT-IR [3]

#### การศึกษาจลนพลศาสตร์และไอโซเทิร์มในการดูดซับกรดฮาลออะซิติก (HAA<sub>5</sub>)

ศึกษาจลนพลศาสตร์ โดยใช้ HMS ชนิดต่างๆดูดซับ HAA<sub>5</sub> 5 ชนิดความเข้มข้น 100 ppb จำนวน 25 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และมี Ionic Strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร บั่นกวนที่เวลา 15, 30, 60, 120, 240, 480 นาที และทุกๆ 6 ชั่วโมง จนครบ 48 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของ HAA<sub>5</sub> ที่เหลือตาม US EPA Method 552 [1]

ศึกษาไอโซเทิร์มในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> ทำการทดลองแบบแบทช์ (batch) โดยใช้ HMS ชนิดต่างๆดูดซับ HAA<sub>5</sub> ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 0, 25, 50, 75, 100 และ 200 ppb จำนวน 25 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ควบคุมพีเอชเท่ากับ 7 โดยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ และ Ionic Strength เท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร บั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้ววิเคราะห์หาปริมาณของ HAA<sub>5</sub> ที่เหลือตาม US EPA Method 552 [1]

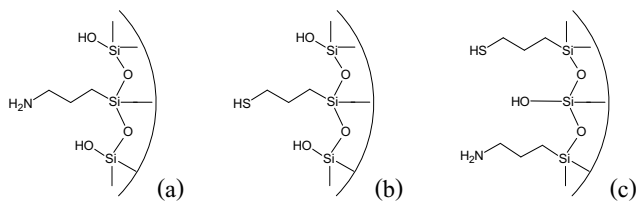
#### ผลการทดลองและวิจารณ์

##### การศึกษาสมบัติของมีโซพอร์สซิลิกเกตชนิดต่างๆ

การสังเคราะห์ HMS ชนิดต่างๆ และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติพบว่า เมื่อต่อติดหมู่อะมิโน (A-HMS) ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เนื่องจากหมู่อะมิโนจะเกิดการครอสลิงค์ (Cross-linked) กับหมู่ซิลานอล ส่วนขนาดของรูพรุนของ A-HMS มีขนาดใหญ่กว่า HMS อาจเนื่องมาจากหมู่อะมิโนนั้นไปทำลายโครงสร้างของ HMS ทำให้รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตาม HMS ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าถ่านกัมมันต์ (PAC) ชนิดผง แต่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า ในขณะที่การต่อติดหมู่เมอร์แคปโต (M-HMS) ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นอีกทั้งขนาดของรูพรุนไม่ได้เปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่า การต่อติดหมู่เมอร์แคปโตอาจทำ M-HMS มีโครงสร้างผลึกที่ดีขึ้น นอกจากนี้การต่อติดหมู่เมอร์แคปโตจะทำให้ HMS มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ขณะที่ HMS ชนิดอื่นยังคงมีสมบัติความชอบน้ำ ส่วนค่า  $pH_{ZPC}$  จะบอกถึงช่วงค่าพีเอชที่ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวเป็นศูนย์ ความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวของมีโซพอร์สซิลิกเกตชนิดต่างๆ หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของ HMS จะเกิดการสูญเสียหรือได้รับโปรตอนที่ช่วงพีเอชต่างกัน ทำให้ความหนาแน่นของประจุเปลี่ยนแปลง

ตารางที่ 2 แสดงลักษณะสมบัติทางกายภาพและเคมีของมิโซพอร์ซิลิเกตชนิดต่างๆ

| ตัวกลาง<br>ดูดซับ | พื้นที่ผิว<br>จำเพาะ<br>(m <sup>2</sup> /g) | ขนาดของ<br>รูพรุน<br>(nm) | ปริมาตร<br>ของรูพรุน<br>(mm <sup>3</sup> /g) | pH <sub>zpc</sub> | หมู่ฟังก์ชัน               | ความ<br>ชอบน้ำ |
|-------------------|---------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| HMS               | 712                                         | 2.60                      | 773.42                                       | 5.5               | Silanol                    | ชอบน้ำ         |
| Ti-HMS            | 767                                         | 3.18                      | 1276.00                                      | 7.4               | Silanol                    | ชอบน้ำ         |
| A-HMS             | 262                                         | 3.95                      | 147.26                                       | 8.2               | Amino                      | ชอบน้ำ         |
| M-HMS             | 912                                         | 2.48                      | 433.47                                       | 6.8               | Mercapto                   | ไม่ชอบน้ำ      |
| A3M7              | 482                                         | 2.50                      | 151.98                                       | 6.7               | Amino and Mercapto         | ชอบน้ำ         |
| A5M5              | 426                                         | 2.60                      | 220.46                                       | 8.6               | Amino and Mercapto         | ชอบน้ำ         |
| A7M3              | 200                                         | 3.58                      | 186.82                                       | 8.3               | Amino and Mercapto         | ชอบน้ำ         |
| PAC               | 980                                         | 1.90                      | 276.00                                       | 9.5               | Carbonyl, Phenyl and Other | ไม่ชอบน้ำ      |

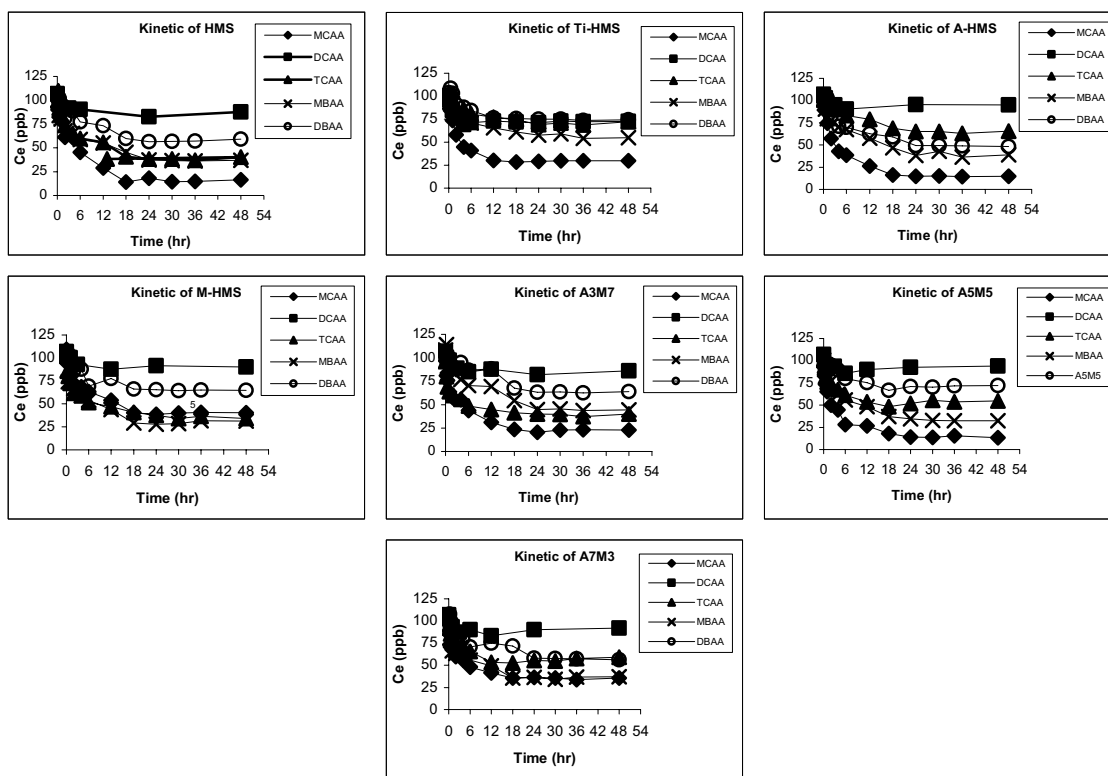


รูปที่ 1 มิโซพอร์ซิลิเกตที่ติดหมู่ฟังก์ชัน (a) หมู่อะมิโน (b) หมู่เมอร์แคปโต (c) หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต

#### การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาลออะซิติก

การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาลออะซิติก จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่า อัตราการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วใน 6 ชั่วโมงแรก และเริ่มเข้าสู่สมดุลเมื่อเวลา 24 ชั่วโมง





รูปที่ 2 จลนพลศาสตร์ในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกโดยมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ

## การศึกษาความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

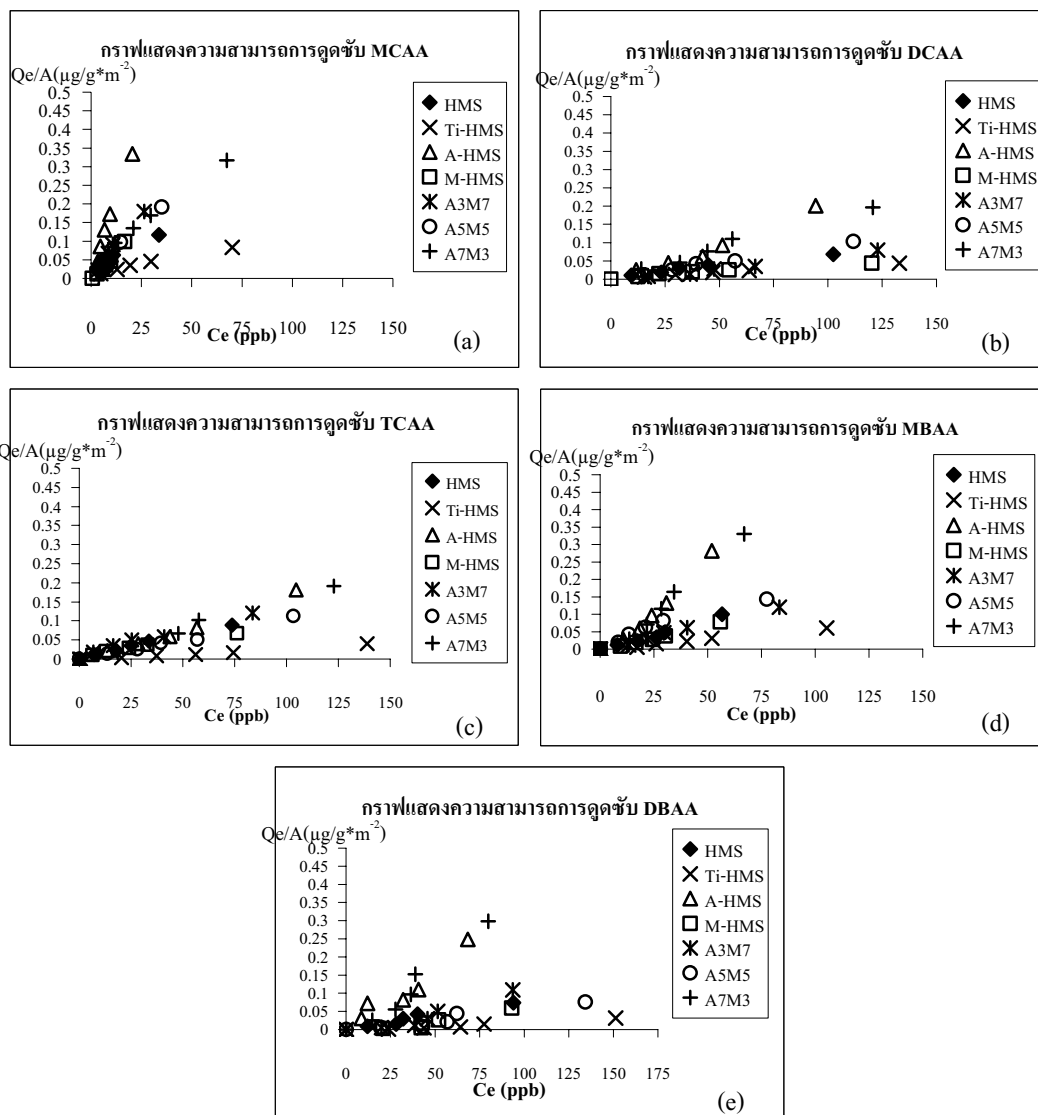
### ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติก

จากการทดลองพบว่า มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆสามารถดูดซับกรดฮาโลอะซีติกได้ มีโซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ หมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโต จะดูดซับกรดฮาโลอะซีติกได้มากขึ้น โดยในกลุ่มของกรดคลอโรอะซีติกซึ่งได้แก่ MCAA, DCAA และ TCAA นั้นพบว่า MCAA และ TCAA ถูกดูดซับโดย M-HMS ได้สูงกว่ามีโซพอร์สซิลิเกตชนิดอื่น ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก M-HMS มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดทำให้มีความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย จึงอาจบอกได้ว่า พื้นที่ผิวจำเพาะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ MCAA และ TCAA แต่ทั้งนี้ HMS และ Ti-HMS ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเช่นเดียวกัน กลับมีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่ามีโซพอร์สซิลิเกตชนิดอื่น และเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ MCAA และ TCAA ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะดังแสดงในรูปที่ 3 จะพบว่า A-HMS มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่า อาจเนื่องมาจากประจุบวกบนพื้นผิวของ A-HMS ทำให้ความสามารถในการดูดซับ MCAA และ TCAA ที่มีประจุเป็นลบนั้นสูงกว่า ทำให้ M-HMS ที่มีประจุเป็นกลางมีความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่ำกว่า A-HMS และจะเห็นผลของประจุบนพื้นผิวของ A-HMS ได้อย่างชัดเจนในการดูดซับ DCAA ส่วนการดูดซับ MBAA และ DBAA จะเห็นได้ชัดว่า ประจุบนพื้นผิวมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ เพราะ A-HMS สามารถดูดซับทั้ง MBAA และ DBAA ได้ดีกว่ามีโซพอร์สซิลิเกตชนิดอื่น นอกจากนี้ยังอาจเนื่องมาจากสมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ของหมู่เมอร์แคปโตที่ทำให้ M-HMS มีความสามารถในการดูดซับต่ำลง อย่างไรก็ตามแม้ HMS จะมีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่า แต่ก็เพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงยังถือว่าความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>3</sub> ของ HMS เปรียบเทียบกับมีโซพอร์สซิลิเกตที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยการ



ต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เนื่องจาก HMS มีหมู่ซิลานอล (Si-OH) อยู่บนพื้นผิว สมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity) จึงเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับ

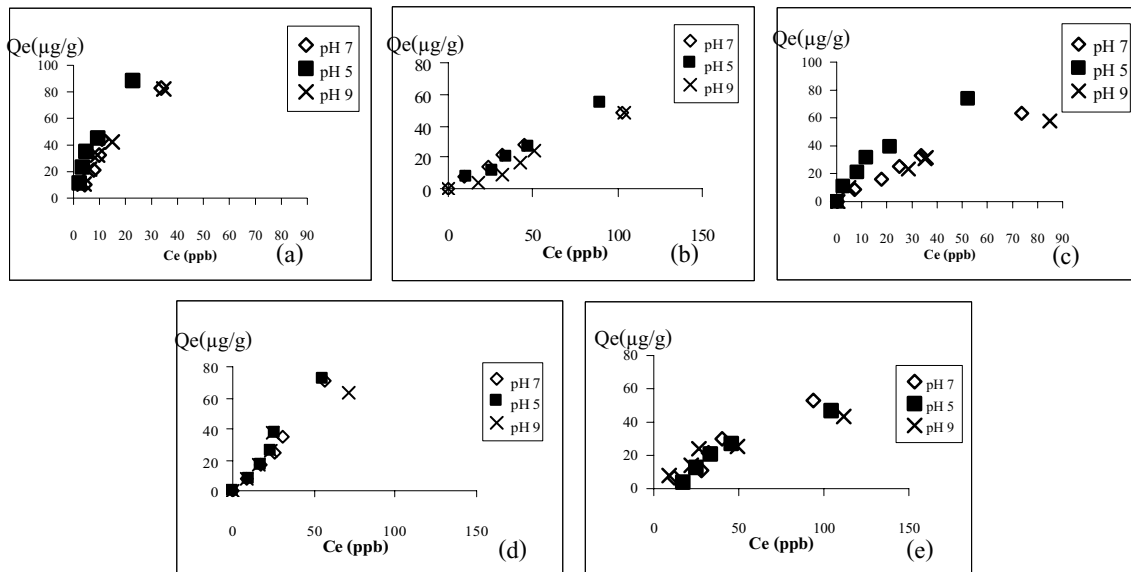
สัดส่วนที่ต่างกันของหมู่ฟังก์ชัน 2 ชนิดที่ติดบนมีโซพอร์สซิลิเกตนั้นพบว่า มีความสัมพันธ์ต่อความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> โดย A7M3 มีความสามารถในการดูดซับต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า A5M5 หรือ A3M7 ซึ่งเป็นผลมาจากประจุบวกจากการต่อติดหมู่เอมีโนบนพื้นผิวที่มากกว่า A5M5 และ A3M7 จึงบอกได้ว่าการเพิ่มหมู่เอมีโนหรือหมู่เมอร์แคปโตมีผลต่อประสิทธิภาพในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> โดยหมู่เอมีโนจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> และการต่อติดหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่อาจทำให้โครงสร้างผลึกของมีโซพอร์สซิลิเกตถูกทำลายส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> ลดลง ส่วน Ti-HMS แม้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงหรือมีหมู่ซิลานอลอยู่บนพื้นผิว แต่ความสามารถในการดูดซับยังคงมีต่ำกว่ามีโซพอร์สซิลิเกตอื่นๆ จึงอาจบ่งชี้ได้ว่าความสามารถในการดูดซับของ HAA<sub>5</sub> เป็นผลมาจากประจุบนพื้นผิวจากการต่อติดหมู่ฟังก์ชันต่างๆ



รูปที่ 3 ความสามารถของมีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ในการดูดซับ (a) MCAA (b) DCAA (c) TCAA (d) MBAA (e) DBAA

ผลของพีเอชต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก

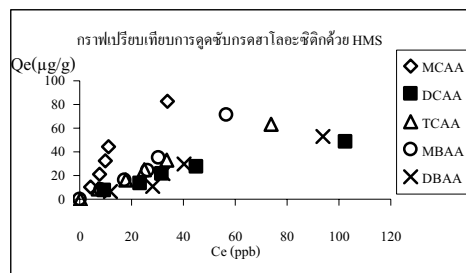
ทำการศึกษาโดยแปลงค่าพีเอชเท่ากับ 5, 7 และ 9 ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ พบว่า พีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดซับเพียงเล็กน้อย จากรูปที่ 4 ที่พีเอชเท่ากับ 5 ความสามารถในการดูดซับ MCAA และ TCAA ของมิโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนความสามารถในการดูดซับ DCAA, MBAA และ DBAA พีเอชที่ลดลงจาก 7 เป็น 5 นั้นไม่เปลี่ยนแปลง แต่เมื่อเพิ่มพีเอชเป็น 9 ความสามารถในการดูดซับจะลดลง ซึ่งอาจเป็นเพราะประจุบนพื้นผิวของมิโซพอร์สซิลิเกตลดลงทำให้ประจุมีความเป็นลบมากกว่า ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับต่ำลง จากการเปลี่ยนแปลงที่ไม่มากนักจึงอาจบอกได้ว่าการลดลงของพีเอชไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub>



รูปที่ 4 ความสามารถในการดูดซับ(a) MCAA (b) DCAA (c) TCAA (d) MBAA และ (e) DBAA ของ HMS ที่พีเอชต่างๆ

#### การศึกษาสมบัติในการคัดเลือก (selectivity) ในสารละลายกรดฮาโลอะซีติก 5 ชนิด (HAA<sub>5</sub>)

การศึกษาสมบัติการคัดเลือกโดยใช้สารละลายผสมของ HAA<sub>5</sub> พบว่ามีมิโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ จะดูดซับ MCAA ได้มากที่สุดรองลงมาคือ DCAA และ TCAA ตามลำดับสำหรับกลุ่มของกรดคลอโรอะซีติก ส่วนกลุ่มกรดโบโรโมอะซีติกมีมิโซพอร์สสามารถดูดซับ MBAA ได้มากกว่า DBAA จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการดูดซับ HAA<sub>5</sub> มีความสัมพันธ์กับจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจนในโมเลกุลของ HAA<sub>5</sub> ชนิดต่างๆ มิโซพอร์สซิลิเกตจะเลือกดูดซับกรดฮาโลอะซีติกที่มีอะตอมของธาตุฮาโลเจนน้อยได้มากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างกรดคลอโรอะซีติกและกรดโบโรโมอะซีติก MCAA จะถูกดูดซับได้มากกว่า MBAA ซึ่งอาจเนื่องมาจากขนาดอะตอมของกรดคลอรีนที่เล็กกว่าโบรมีนทำให้ขนาดโมเลกุลของกรดคลอโรอะซีติกเล็กกว่ากรดโบโรโมอะซีติก จึงถูกดูดซับโดยมิโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆ ได้ง่ายกว่า นอกจากนี้จากค่า pKa ของกรดฮาโลอะซีติกแต่ละชนิด ยังทำให้สามารถบอกได้ว่า MCAA ถูกดูดซับได้ดีเนื่องจากมีค่า pKa สูงสุด เพราะค่า pKa จะบ่งชี้ถึงความสามารถในการละลายน้ำของสารนั้นๆ สารที่มีค่า pKa สูงจะแตกตัวละลายในน้ำได้ดี ส่งผลต่อการดูดซับมลสารในน้ำ ถ้ามลสารนั้นสามารถแตกตัวในน้ำได้ดีจะเพิ่มโอกาสในการดูดซับในกรณีที่มีการดูดซับมีผลมาจากสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilicity) โดย MCAA ที่มีค่า pKa สูงกว่ากรดฮาโลอะซีติกชนิดอื่นจึงถูกดูดซับด้วยมิโซพอร์สซิลิเกตได้มากที่สุด



รูปที่ 5 ความสามารถในการเลือกดูดซับกรดฮาโลอะซีติก 5 ชนิดโดยมีโซพอร์สซิลิเกต (HMS)

## สรุป

มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดต่างๆที่ดูดซับหมู่ฟังก์ชันและไม่ดูดซับหมู่ฟังก์ชัน และชนิดที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยธาตุโลหะไททาเนียม สามารถดูดซับกรดฮาโลอะซีติกทั้ง 5 ชนิด มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดที่ดูดซับหมู่อะมิโนจะดูดซับกรดฮาโลอะซีติกได้ดีที่สุดเนื่องจากผลของแรงดึงดูดทางประจุ แต่มีโซพอร์สซิลิเกตชนิดที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวยังคงมีความสามารถในการดูดซับสูงเนื่องจากสมบัติความชอบน้ำและพื้นที่ผิวจำเพาะ นอกจากนี้ประสิทธิภาพการดูดซับ HAA<sub>5</sub> บนตัวกลางดูดซับที่มีการดูดซับหมู่ฟังก์ชัน 2 ชนิดลดลงเนื่องจากการพังทลายของโครงสร้างผลึกตามสัดส่วนของหมู่อะมิโน การลดค่าพีเอชลงเป็น 5 มีผลต่อความสามารถในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกเล็กน้อย แต่เมื่อเพิ่มค่าพีเอชเป็น 9 ความสามารถในการดูดซับจะลดลง และสมบัติการคัดเลือกในการดูดซับกรดฮาโลอะซีติกชนิดต่างๆขึ้นอยู่กับค่า pKa และจำนวนอะตอมของธาตุฮาโลเจน

## เอกสารอ้างอิง

- [1] U.S. Environmental Protection Agency. 1995. Method 552.2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction. Derivation and gas chromatography with electron capture detector. Cincinnati, Ohio.
- [2] 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.
- [3] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; and Pinnavaia, T.J. 1994. Titanium-containing mesoporous molecular sieves or catalytic oxidation of aromatic compounds. Lett. Nat. 368: 321-323.
- [4] Soonglerdsongpha, Suwat. 2006. Removal of Haloacetic Acid by Adsorption on Mesoporous Silicates., Bangkok.
- [5] Lee, B. H.; Kim, Y. H.; Lee, H. J.; and Yi, J. H. 2001. Synthesis of functionalized porous silicas via templating methods as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. Microporous and Mesoporous Materials. 50 (1): 77-90.
- [6] Punyapalakul, P. 2004. Removal of Alkylphenol Polyethoxylates Using Hexagonal Mesoporous Silicates., Tokyo.
- [7] Punyapalakul, P. and Takizawa, S. 2006. Effect of surface functional group on adsorption of organic pollutants on hexagonal mesoporous silicate. Water Science & Technology : Water Supply. 6: 17-25.



## ทำเนียบวิทยากร

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ชื่อบทความ      | ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวมีโซพอร์ซิลิกาต่อการดูดซับกรดฮาโลอะซิติก<br>Effects of Surface Functional Groups of Mesoporous Silicates on<br>Haloacetic Acids Adsorption                                                                            |
| ผู้นำเสนอบทความ | ชุติมา กัลยาประสิทธิ์                                                                                                                                                                                                                           |
| โทรศัพท์        | 087-828-7425                                                                                                                                                                                                                                    |
| ประวัติการศึกษา | <ul style="list-style-type: none"><li>- วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีทรัพยากรสิ่งแวดล้อม<br/>สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง</li><li>- กำลังศึกษา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม<br/>จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย</li></ul> |