



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบบนเศษเซรามิก
ด้วยเฟสของแข็งไอออนลอกแบบ

(Ion Imprinted Solid-phase Extraction of Heavy Metals from
Colored Glaze Decoration on Broken Ceramics)

โดย วีรณัฐ คฤหานนท์

ธันวาคม 2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบบนเศษเซรามิก
ด้วยเฟสของแข็งไอออนลอกแบบ
(Ion Imprinted Solid-phase Extraction of Heavy Metals from
Colored Glaze Decoration on Broken Ceramics)

ผู้วิจัย สังกัด
วีรช คุตตานนท์ มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และมหาวิทยาลัยราชภัฏลำปางไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

ชื่อเรื่อง การสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบบนเศษเซรามิกด้วยเฟสของแข็งไอออนแลกเปลี่ยน
ผู้วิจัย นางสาววีรณัฐ คฤหานนท์
ปี พ.ศ. 2561

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อการสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพของไอออนพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนของโลหะ 3 ชนิด ได้แก่ เหล็ก (Fe-IIP) ทองแดง (Cu-IIP) และ ตะกั่ว (Pb-IIP) เพื่อประยุกต์ใช้ในการสกัดโลหะด้วยเฟสของแข็งจากสีเคลือบเซรามิก พอลิเมอร์แลกเปลี่ยนถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ 4-ไวนิลไพรีดีน (4Vp) และอะคริลาไมด์ (ACM) เป็นมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (EDMA) และไดไวนิลเบนซีน (DVB) เป็นครอสลิงก์ และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (BzPO) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบตกตะกอนในสารละลายเมทานอล ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมและประสิทธิภาพของพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนโดยวิธีศึกษาการจับกับสารต้นแบบ และศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ชนิดของพอลิเมอร์ ตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบ เวลาในการจับกับสารต้นแบบ ความจุ และการนำกลับมาใช้ใหม่ ผลการทดลองได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนของโลหะแต่ละชนิดที่ทำให้พอลิเมอร์มีประสิทธิภาพสูงสุดโดยใช้เวลาไม่เกิน 4 ชั่วโมง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 5 ครั้ง นอกจากนั้นเมื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นเฟสของแข็งสำหรับสกัดโลหะจากสีเคลือบเซรามิกเหลือทิ้งด้วยวิธีการสกัดด้วยเฟสของแข็ง พบว่าพอลิเมอร์สามารถดักจับโลหะต้นแบบในสารสกัดจากสีเคลือบเซรามิกได้อย่างมีประสิทธิภาพและได้โลหะกลับคืนอยู่ในช่วงร้อยละ 50-70

คำสำคัญ : ไอออนพอลิเมอร์แลกเปลี่ยน, โลหะ, สีเคลือบเซรามิก

Title	Ion Imprinted Solid-phase Extraction of Heavy Metals from Colored Glaze Decoration on Broken Ceramics
Authors	Miss Weeranuch Karuehanon
Year	2017

Abstract

The aim of this research is to synthesis and evaluate of metal-ion imprinted polymer of iron (Fe-IIP), copper (Cu-IIP) and lead (Pb-IIP) for apply in solid-phase extraction (SPE) of metals from ceramic glaze. The IIPs were synthesized by using corresponding metal as a template, 4- vinylpyridine (4Vp) and acrylamide (ACM) as functional monomers, ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) and divinylbenzene (DVB) as cross-linkers and benzoyl peroxide as an initiator. The precipitation polymerization was done in methanol at 80°C for 16 h. The condition optimization and efficiency of Fe-IIP were investigated by binding study including type of polymers, binding media, binding duration, capacity and reusability. From results, the optimized conditions for high efficiency of imprinted polymer were achieved with binding time within 4 h and polymer could be reused at least 5 times. Moreover, polymers could be applied as a high efficiency solid sorbent for solid-phase extraction of metal from glaze extracted with 50-70 %recovery.

Keywords : ion-imprinted polymer, metal, ceramic glaze.

สรุปผลการดำเนินการของโครงการโดยย่อ (Executive Summary)

โครงการวิจัยการสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบบนเซรามิกด้วยเฟสของแข็งไอออนพอลิเมอร์ลอกแบบ มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนและประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับที่จำเพาะเจาะจงในการสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบเซรามิกด้วยเฟสของแข็ง โดยการดำเนินการวิจัย แบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ ดังนี้ คือ ส่วนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่จำเพาะเจาะจงต่อโลหะหนักที่พบจากการสกัดในส่วนแรก จากนั้น ทำการหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน โดยการหาสภาวะที่เหมาะสมในการจับกับสารต้นแบบ ได้แก่ เวลาในการจับกับสารต้นแบบ ความเข้มข้นที่เหมาะสม ความจำเพาะเจาะจงต่อสารต้นแบบ และการนำกลับมาใช้ใหม่ และ ส่วนที่ 2 เป็นการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด มาใช้เป็นตัวดูดซับที่จำเพาะเจาะจงในการสกัดโลหะหนักที่สนใจจากสีเคลือบเซรามิกด้วยเฟสของแข็ง และหาประสิทธิภาพของวิธีการ ตามลำดับ

ในขั้นแรกได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่มีความจำเพาะเจาะจงกับโลหะหนักทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ เหล็ก ตะกั่ว และทองแดง ทำการสังเคราะห์โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบตกตะกอนสังเคราะห์โดยใช้ชนิดของมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน และครอสลิงค์แตกต่างกันไป เพื่อหาประสิทธิภาพของชนิดของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่ได้ โดยได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธี FT-IR วิเคราะห์รูปร่างอณูฐานของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค SEM และหาร้อยละการบวมของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนในตัวทำละลายต่าง ๆ จากนั้นหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนโดยวิธีการจับกับสารต้นแบบ (Binding study) โดยทำการหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมซึ่งได้แก่ ชนิดของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน เวลาในการจับกับสารต้นแบบ ความเข้มข้นที่เหมาะสม ความจำเพาะเจาะจงกับสารต้นแบบ และการนำกลับมาใช้ใหม่ และนำไปหาปริมาณโดยวิธี AAS พบว่า พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการจับกับสารต้นแบบ และได้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์ลอกแบบของไอออนของโลหะหนักแต่ละชนิด จากนั้นนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับในการสกัดโลหะหนักด้วยวิธีการสกัดด้วยเฟสของแข็ง โดยหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม และประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริง พบว่าวิธีการนี้มีประสิทธิภาพและให้ร้อยละการคืนกลับอยู่ในระดับสูง ซึ่งขณะนี้อยู่ในขั้นตอนการรวบรวมข้อมูลและการจัดทำ manuscript เพื่อตีพิมพ์ต่อไป

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	1
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	2
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	3
สรุปผลการดำเนินการของโครงการโดยย่อ	4
สารบัญ	5
บทที่ 1 บทนำ	6
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	43
บทที่ 4 ผลการดำเนินการวิจัย	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	61
บรรณานุกรม	63

บทที่ 1

บทนำ

1. ที่มาและความสำคัญ

อุตสาหกรรมเชรามิก เป็นอุตสาหกรรมพื้นฐานอย่างหนึ่งของประเทศไทย โดยมีการดำเนินการและพัฒนากันมาอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะทางภาคเหนือของประเทศไทย โดยในจังหวัดลำปาง มีผู้ประกอบการและผู้ผลิตเชรามิกรายย่อยมากกว่า 200 แห่ง เนื่องจากลำปางเป็นแหล่งดินขาวที่พบเป็นที่แรกของประเทศ [1] ผลิตภัณฑ์เชรามิกหลักของลำปางมีหลากหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น เชรามิกสำหรับตกแต่ง เชรามิกที่ใช้เป็นเครื่องครัว หรือเชรามิกทั่วไป ซึ่งมีขั้นตอนในการผลิต 3 ขั้นตอนใหญ่ ๆ ได้แก่ การขึ้นรูป การเผา และการตกแต่งด้วยสีเคลือบ ในขั้นตอนสุดท้ายของการผลิต เชรามิกที่ผ่านการเผาเรียบร้อยแล้วจะถูกนำมาตกแต่งด้วยน้ำเคลือบ หรือสีเคลือบ ซึ่งจะมีลักษณะเป็นชั้นบาง ๆ ที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของเชรามิก โดยนอกจากความสวยงามเป็นที่ดึงดูดแล้วยังมีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นการป้องกันการรั่วซึมของเชรามิกได้อีกด้วย โดยวัตถุดิบหลักของน้ำยาเคลือบหรือสีเคลือบเหล่านี้คือสารประกอบออกไซด์ของโลหะชนิดต่าง ๆ ซึ่งจะให้สีที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ โดยในปัจจุบันจังหวัดลำปางมีการเจริญเติบโตทางธุรกิจเชรามิกเป็นอย่างมาก และในกระบวนการผลิตย่อมจะมีผลิตภัณฑ์ที่ไม่ได้มาตรฐาน หรือแตกหักเสียหายในระหว่างการผลิตเกิดขึ้นเป็นจำนวนมากเช่นกัน ซึ่งจะเป็นการก่อให้เกิดขยะที่นอกจากจะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไม่ได้แล้ว ยังจะทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอื่น ๆ ตามมาอีกด้วย

ปัจจุบัน มีวิธีการหลากหลายในการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น ตะกั่ว แคดเมียม ทองแดง หรือสังกะสีในอุปกรณ์ครัวเรือนที่ทำมาจากเชรามิก เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของโลหะต่าง ๆ ในอาหาร [2-6] โดยได้มีการศึกษาการสกัดตะกั่ว แคดเมียม และสังกะสีจากอุปกรณ์ใส่หาอาหารที่ทำจากเชรามิกและเมลามีน โดยใช้วิธีการสกัดด้วยกรดและวิเคราะห์หาปริมาณโลหะด้วยวิธีอะตอมมิกแอปซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าปริมาณของโลหะมีค่าเกินกว่าที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกากำหนด [2] นอกจากนั้นยังมีรายงานการหาปริมาณของโลหะจากผิวเคลือบเชรามิกที่ผลิตในประเทศไทยด้วยวิธีการโวลแทมเมตรี โดยใช้กรดแอซิดิกเป็นสารสกัด พบว่ามีปริมาณของโลหะที่ไม่เกินมาตรฐาน แต่อย่างไรก็ตาม ถึงแม้จะเป็นวิธีที่สามารถนำมาหาปริมาณโลหะในสีเคลือบเชรามิกได้ แต่ก็เป็วิธีที่ยากแก่การปฏิบัติและไม่สามารถหาโลหะอื่น ๆ นอกจากโลหะหนักได้

พอลิเมอร์ลอกแบบไอออน เป็นพอลิเมอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารต้นแบบที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยหลักการการลอกแบบของสารต้นแบบโดยมีองค์ประกอบเป็นมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชันและโครอสลิงก์ วัสดุพอลิเมอร์ชนิดนี้มีประโยชน์และข้อได้เปรียบมากเนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยาก มีความจำเพาะเจาะจงกับสารต้นแบบสูง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [7] โดยได้มีการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนในงานต่าง ๆ มากมายโดยเฉพาะการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในสารตัวอย่างต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น น้ำเสีย [8] น้ำธรรมชาติ[9-11] ผลไม้

[8] อาหาร [12-13] และดิน [14] โดยมีชื่อเรียกเทคนิคการนำพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนไปประยุกต์ใช้ ในการสกัดด้วยเฟสของแข็งนี้ ว่าการสกัดด้วยเฟสของแข็งด้วยพอลิเมอร์ไอออนลอกแบบ ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูงในการสกัดโลหะ

จากปัญหาของขยะที่จะเกิดขึ้นจากเศษเซรามิกพร้อมสีเคลือบในโรงงานเซรามิกดังที่ได้กล่าวข้างต้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่มีความจำเพาะเจาะจงกับโลหะที่เป็นองค์ประกอบในสีเคลือบเซรามิก โดยจะเป็นการลดขยะจากอุตสาหกรรมเซรามิกในลำปาง และลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่จะตามมาจากสีเคลือบที่มีโลหะผสมอยู่อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

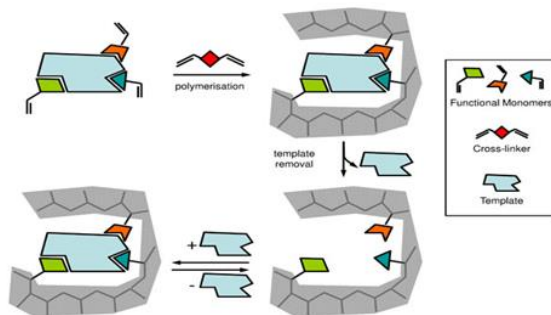
เพื่อสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนของโลหะ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับของแข็งที่จำเพาะเจาะจงในการสกัดโลหะจากสีเคลือบเซรามิกด้วยวิธีการสกัดแบบของแข็ง

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล (synthesis of molecularly imprinted polymers)

2.1.1. การลอกแบบโมเลกุล (Molecular imprinting) หรือ การสร้างต้นแบบโมเลกุล (Molecular templating) เป็นเทคนิคหนึ่งในการสร้างตัวรับเฉพาะสังเคราะห์ (Synthetic receptor site) ภายในเมทริกซ์พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (high cross-linked) พอลิเมอร์ลอกแบบ (Imprinted polymers) จะมีคุณสมบัติทางวัสดุศาสตร์ดีเยี่ยมหลายอย่างโดยเฉพาะคุณสมบัติความจำเพาะกับสารที่หลากหลายมีขั้นตอนหลักในการสังเคราะห์อยู่ 3 ขั้นตอนด้วยกัน



รูปภาพที่ 2.1: การสังเคราะห์พอลิเมอร์

ที่มา : <https://www.ch.qub.ac.uk/staff/manesiotis/index.ht>

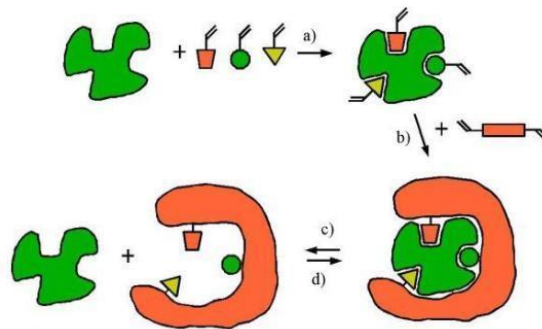
ขั้นที่ 1 ขั้นตอนการสร้างพันธะกันระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับมอนอเมอร์ (self-assembly) เป็นการสร้างพันธะกันระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับมอนอเมอร์โดยจะเป็นการสร้างพันธะ ณ ตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันบนสารต้นแบบและหมู่ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ ซึ่งจะมีตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่จำเพาะเจาะจงใจการเกิดพันธะ โดยการสังเคราะห์ MIPs ส่วนใหญ่แล้วจะอาศัยแรงยึดเหนี่ยวชนิดพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ระหว่างสารต้นแบบและมอนอเมอร์

ขั้นที่ 2 เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) หรือกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ โดยการเติมสารเชื่อมขวาง (cross-linker) และตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiators) ที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดพอลิเมอร์แบบร่างแห (cross-link polymer) ที่มีสารต้นแบบบรรจุอยู่ในพอลิเมอร์นั้น

ขั้นที่ 3 เป็นขั้นตอนในการถอดสารต้นแบบออกจากพอลิเมอร์ (template removal) เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ลอกแบบที่มีช่องว่างที่มีขนาด โครงสร้างและตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันเหมือนกับสารต้นแบบ โดยสารต้นแบบนั้นจะสามารถจับกับพอลิเมอร์ได้อย่างจำเพาะเจาะจงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในงานวิเคราะห์ต่าง ๆ อย่างมีประสิทธิภาพ

จากสมบัติเด่นของพอลิเมอร์ลอกแบบ คือ ความจำเพาะเจาะจงต่อสารต้นแบบหรือสารที่ต้องการวิเคราะห์ดังกล่าว ทำให้พอลิเมอร์ลอกแบบ เป็นวัสดุหรือนวัตกรรมใหม่ที่เป็นที่น่าสนใจ และได้มีการสังเคราะห์และนำไปใช้ในงานที่หลากหลาย และมีงานวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอร์ลอกแบบ รวมถึงการลอกแบบโมเลกุลเกิดขึ้นจำนวนมาก ทั้งในด้านการวิเคราะห์ ด้านการแพทย์ รวมถึงด้านสังเคราะห์สารด้วย

MIPs ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แบบ radical co-polymerisation ระหว่างมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน (functional monomers) และ cross-linkers ในโมเลกุลต้นแบบที่ละลายอยู่ในโพโรเจน มีการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับ MIPs ที่สำคัญ 2 อย่าง คือ การทำให้โมเลกุลต้นแบบ (Template molecule) เกิดปฏิกิริยาแบบ นอน-โควาเลนต์ และแบบ โควาเลนต์ กับหมู่ฟังก์ชันของโมโนเมอร์ที่เหมาะสม นอน-โควาเลนต์ (self-assembly) ซึ่งเป็นที่นิยมมากกว่า มีขั้นตอนดังนี้ รูปที่ 1 ก่อนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เมื่อเติมตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) เช่น azobis-isobutyronitrile แล้วให้ความร้อนหรือฉายแสงยูวี ก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โพลิเมอร์ที่ได้จะถูกนำมาคัดกรองขนาดที่ต้องการ หลังจากนั้นโมเลกุลต้นแบบจะถูกแยกออกมา เหลือแต่ binding sites 3 มิติ ที่มีประสิทธิภาพสูง มีรูปร่างและหมู่ฟังก์ชันพร้อมจับกับสารเป้าหมายที่ต้องการวิเคราะห์ นอกจาก imprinted polymer แล้ว control polymer สามารถสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการเดียวกันแต่ไม่ต้องเติมโมเลกุลต้นแบบลงไป



รูปภาพที่ 2.2: การสังเคราะห์พอลิเมอร์การลอกแบบโมเลกุล

a) self organizing

b) polymerisation

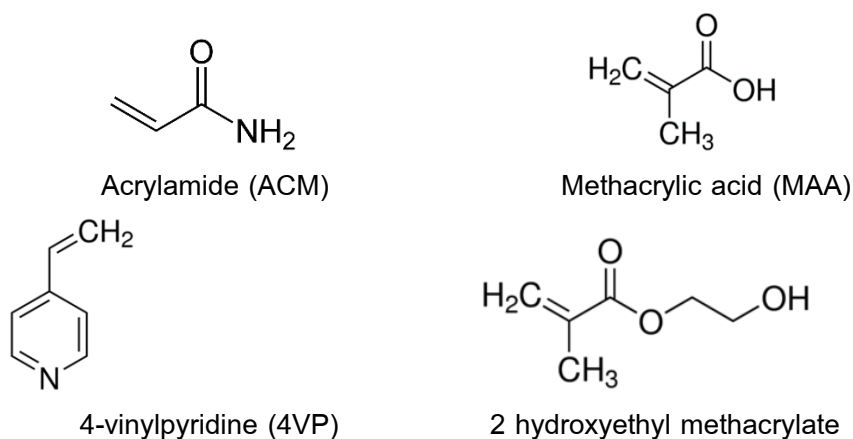
c) desorption / extraction

d) adsorption / recognition

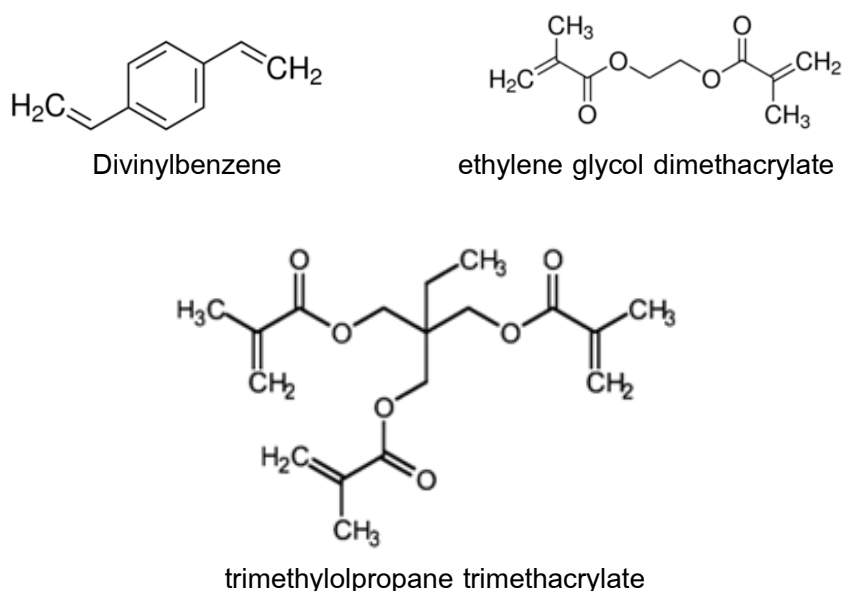
ที่มา . <http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/30933>

สิ่งจำเป็นสำหรับตัวต้นแบบ คือ ต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่มีรูปร่างมีช่องว่าง (cavity-shaping monomer) และสารเป้าหมายจะต้องมีปริมาณเพียงพอกับความต้องการคัดลอกแบบ ความแรงของปฏิกิริยาก่อน polymerisation จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความแรงของคุณสมบัติ affinity ของ binding sites นอกจากตัวต้นแบบแล้ว ชนิดของหมู่ฟังก์ชันของโมโนเมอร์ ชนิดของ cross-linker และชนิดของโพโรเจน ก็มีผลกับคุณสมบัติและรูปร่าง

ลักษณะของ MIPs ตัวอย่างของโมโนเมอร์ที่เหมาะสม ได้แก่ methacrylic acid และอนุพันธ์ของมัน, 2- หรือ 4-ไวนิลไพรีดีน (4- vinylpyridine) และ อะคริลาไมด์ (acrylamide) ส่วน cross-linkers ที่นิยมนำมาใช้ คือ เอทิลีนไกลคอลไดเมทาไครเลต (Ethylene glycol dimethacrylate), ไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene) และ trimethylpropane trimethacrylate ซึ่งถ้า cross-linker มีความแข็งแรงสูง จะทำให้มันใจได้ว่า MIPs มีโครงสร้างที่แข็งแรงสูง



ภาพที่ 2.2 ตัวอย่างของ Monomer ที่เหมาะสม



ภาพที่ 2.3 ตัวอย่างของ Cross-linkers ที่นิยมใช้

การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบ

ปัจจุบัน การประยุกต์ใช้ในงาน SPE เป็นที่แพร่หลายและนิยมกันมาก ซึ่งนอกจากจะเป็นเทคนิคที่ช่วยในการเตรียมสาร หรือแยกสารให้บริสุทธิ์ในขั้นต้นแล้ว (sample pre-

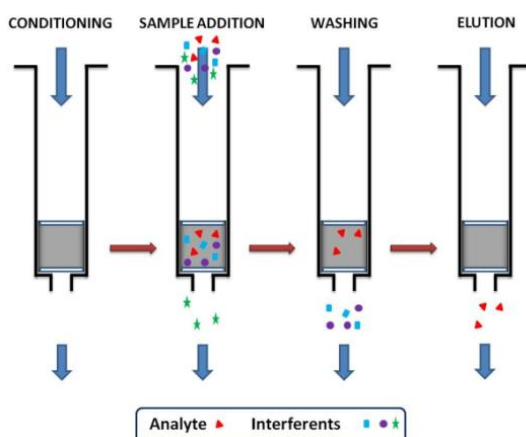
treatment) ยังเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสาร (sample pre-concentration) ให้เพียงพอต่อการนำไปวิเคราะห์ได้ด้วย เนื่องจากสารบางชนิดอาจมีปริมาณสารในตัวอย่างน้อย ทำให้มีความเข้มข้นต่ำกว่าความสามารถในการวิเคราะห์ของเครื่องมือ ดังนั้น ก่อนการวิเคราะห์จึงต้องจำเป็นทำให้สารนั้นมีความเข้มข้นมากขึ้นจึงจะสามารถวิเคราะห์ได้ ตัวอย่างเช่น ปริมาณยาในเลือดผู้ป่วย หรือปริมาณของโลหะในแหล่งน้ำ เป็นต้น

การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบในงาน SPE (molecularly imprinted solid-phase extraction; MISPE) มีขั้นตอนหลัก ๆ อยู่ 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นการโหลด (loading step) เป็นการโหลดสารเพื่อทำให้เกิดการจับกันระหว่าง MIPs และสารที่ต้องการวิเคราะห์โดย MIPs จะเลือกจับกับสารที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้น

ขั้นการล้าง (washing step) จะเป็นการล้างสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการที่อาจจะเกาะอยู่บนผิวของ MIPs โดยจะต้องเลือกสารที่นำมาล้างที่ไม่ล้างตัวสารที่ต้องการวิเคราะห์ออกไปด้วย และสารที่ต้องการวิเคราะห์จะยังอยู่ใน MIPs

ขั้นการชะ (eluting step) เมื่อล้างสารปนเปื้อนต่าง ๆ ออกไปแล้ว จะใช้ตัวทำละลายชะสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่มีความบริสุทธิ์และนำไปวิเคราะห์ด้วย HPLC ต่อไป ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และมีประสิทธิภาพสูงมาก



รูปภาพที่ 2.5: การสกัดแบบ Solid Phase Extraction

ที่มา : <http://share.psu.ac.th/blog/sci-discus/16587>

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีเมทริกซ์ซับซ้อนและสารที่จะวิเคราะห์มีปริมาณความเข้มข้นต่ำมาก ดังนั้น วิธีการต่าง ๆ ที่จะนำมาวิเคราะห์ ทั้ง Molecular Spectroscopy หรือ เทคนิคทางโครมาโตกราฟี (HPLC, GC และ TLC) รวมถึงเทคนิคต่อฟ่วงเช่น GC-MS หรือ HPLC-MS แต่จำเป็นต้องมีการเตรียมตัวอย่างหรือ clean-up หลาย ๆ ขั้นตอน โดย Molecular Imprinted Polymers (MIPs) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการเตรียมตัวอย่างนอกเหนือจากวิธีดั้งเดิม มีข้อดีในเรื่องความจำเพาะ โดย MIPs เป็นผลิตภัณฑ์ถูกออกแบบมาเฉพาะสำหรับสารเป้าหมายและสามารถนำไปใช้ได้อย่างหลากหลาย นอกจากนั้น MIPs ยังมีความเสถียรสูงทั้ง

ทางกายภาพและเคมี จึงสามารถนำไปใช้ได้กับสารตัวอย่างสารอินทรีย์และสารที่ละลายน้ำ (aqueous) ได้เกือบตลอดช่วง pH และยังมีความเสถียรที่อุณหภูมิและความดันสูงและทนต่อการดและเบส

เนื่องจากการสกัดด้วยเทคนิค SPE โดยใช้ตัวดูดซับที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น เมื่อสกัดในตัวอย่างที่มีตัวรบกวนที่ซับซ้อนพบว่ามักเกิดปัญหาเกี่ยวกับความจำเพาะเจาะจงต่ำ (lack selectivity) ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคการลอกเลียนแบบโมเลกุลขึ้น (molecular imprint) เพื่อเพิ่มความจำเพาะ (selectivity) กับสารที่สนใจมากขึ้น

2.1 โลหะหนัก

พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์และนิธยา รัตนูปนนท์ ([ม.ป.ป.] : ออนไลน์) กล่าวว่า โลหะหนัก (Heavy Metals) คือ กลุ่มธาตุที่มีความถ่วงจำเพาะมากกว่า 5 ขึ้นไป โลหะหนักส่วนใหญ่เป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน (Transition Metals) ซึ่งเป็นโลหะที่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตหากได้รับในปริมาณที่มากเกินไป โลหะหนักเป็นสารที่คงตัวไม่สามารถสลายตัวได้ในกระบวนการทางธรรมชาติ จึงมีบางส่วนที่ตกตะกอนสะสมอยู่ในดินหรือดินตะกอนที่อยู่ในน้ำรวมถึงในสัตว์น้ำ และพืชผักต่างๆ ด้วย โลหะหนักมีด้วยกันทั้งหมด 22 ชนิด ได้แก่ ทองแดง (Cu) ทองคำ (Au) แพลทินัม (Pt) เงิน (Ag) สังกะสี (Zn) ตะกั่ว (Pb) ดีบุก (Sn) โครเมียม (Cr) ทังสเตน (W) นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) แคดเมียม (Cd)ปรอท (Hg) พลวง (Sb) บิสมัท (Bi) ไททาเนียม (Ti) แทนทาลัม (Ta) โคบอลต์ (Co) ยูเรเนียม (U) โมลิบดีนัม (Mo) และเบอริลเลียม (Bk) ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้มีตำแหน่งอยู่บนตารางธาตุดังแสดงไว้ในภาพที่ 2.1

1 1A 1A																	18 VIIIA 8A															
1 H Hydrogen 1.008	2 IIA 2A																		18 VIIIA 8A													
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																		18 VIIIA 8A													
Periodic Table of the Elements																		2														
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305		13 III 3B	14 IV 4B	15 V 5B	16 VI 6B	17 VII 7B	8 VIII		9 VIII	10 VIII	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948													
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078		21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80														
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29														
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327		57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]														
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025		89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium [294]	118 Uuo Ununoctium [294]														
																		119 Uue Ununennium [288]	120 Uuh Unbihium [292]													
Lanthanide Series																		57 La Lanthanum 138.906	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.966	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
Actinide Series																		89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.04	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium 252.083	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium 262.109

ภาพที่ 2.1 แสดงตำแหน่งของโลหะหนักบนตารางธาตุ

ที่มา. จาก <http://sciencenotes.org/>, 2558.

จากธาตุโลหะหนักดังที่กล่าวมาทั้งหมด 22 ตัวนี้ แต่ละตัวมีคุณสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกันไปซึ่งในงานวิจัยเรื่องนี้ได้ทำการศึกษาดูอย่างโลหะหนักอยู่ 3 ตัว คือ โครเมียม นิกเกิลและ

ตะกั่ว ดังนั้นจึงได้นำเสนอเฉพาะข้อมูลของโลหะ 3 ตัว โดยรายละเอียดของโลหะทั้ง 3 ตัว มนัส สกิริจินดา (2543) ได้กล่าวไว้ดังนี้

2.1.1 โครเมียม

โครเมียม (Chromium) เป็นธาตุในตารางธาตุซึ่งมีสัญลักษณ์เป็น Cr มีหมายเลขอะตอมเท่ากับ 24 ซึ่งข้อมูลของโครเมียมมีดังนี้

1. คุณสมบัติของโครเมียม

โครเมียมมีคุณสมบัติเป็นโลหะตามตารางธาตุ เป็นโลหะทรานซิชันและเป็นธาตุในบล็อกดี (d-block) ตามตารางธาตุ มีคุณสมบัติเด่น คือ มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูง ใช้เคลือบผิวโลหะเพื่อป้องกันการผุกร่อนและเพื่อความสวยงาม นำไฟฟ้าได้ดี สามารถตีแผ่เป็นแผ่นได้ มีความมันวาว นอกจากนี้คุณสมบัติอื่นของโครเมียมยังมีอีกหลายอย่างซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติต่างๆ ของโครเมียม

คุณสมบัติทางกายภาพ	
สถานะ	ของแข็ง
ความหนาแน่น (ใกล้ r.t.)	7.15 ก./ซม. ³
ความหนาแน่นของของเหลวที่ m.p.	6.3 ก./ซม. ³
จุดหลอมเหลว	2180 K (1907 °C)
จุดเดือด	2944 K (2671 °C)
ความร้อนของการหลอมเหลว	21.0 กิโลจูล/โมล
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	339.5 กิโลจูล/โมล
ความร้อนจำเพาะ	(25 °C) 23.35 J/(mol·K)
คุณสมบัติของอะตอม	
โครงสร้างผลึก	cubic body centered
สถานะออกซิเดชัน	6, 3, 2 (ออกไซด์เป็นกรดแก่)
อิเล็กโตรเนกาติวิตี	1.66 (พอลิงสเกล)
พลังงานไอออไนเซชัน	ระดับที่ 1: 652.9 กิโลจูล/โมล ระดับที่ 2: 1590.6 กิโลจูล/โมล ระดับที่ 3: 2987 กิโลจูล/โมล

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติต่างๆ ของโครเมียม (ต่อ)

คุณสมบัติของอะตอม	
รัศมีอะตอม	140 pm
รัศมีอะตอม (คำนวณ)	166 pm
รัศมีโควาเลนต์	127 pm
คุณสมบัติอื่นๆ	
ชื่อ, สัญลักษณ์, เลขอะตอม	โครเมียม, Cr, 24
อนุกรมเคมี	โลหะทรานซิชัน
หมู่, คาบ, บล็อก	6, 4, d
ลักษณะ	สีเงินมันวาว
มวลอะตอม	51.9961 (6) กรัม/โมล
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 13, 1

2. สารประกอบโครเมียม

สารประกอบโครเมียมประกอบด้วย

ก. โลหะโครเมียม (Chromium metal) เป็นสารประกอบที่มีประจุเท่ากับ 0 ซึ่งก็คือ ธาตุโครเมียม

ข. ไดวาเลนต์โครเมียม (Divalent chromium compound; Cr(II)) เป็นสารประกอบที่มีประจุบวก 2 (Cr^{2+}) เป็นกลุ่มที่มีความเป็นพิษน้อย

ค. ไตรวาเลนต์โครเมียม (Trivalent chromium compound; Cr(III)) เป็นสารประกอบที่มีประจุบวก 3 (Cr^{3+}) เป็นสารประกอบที่มีความจำเป็นต่อร่างกายในกระบวนการเมแทบอลิซึมของกลูโคส (glucose metabolism) ส่วนสารประกอบอื่นๆ ที่พบในกลุ่มนี้ ได้แก่ chromic oxide (Cr_2O_3), chromic sulfate ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), chromic chloride (CrCl_3), chromic potassium sulfate ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$) และ chromite ore (FeOCr_2O_3) โครเมียมที่พบตามธรรมชาติส่วนใหญ่อยู่ในรูปไตรวาเลนต์โครเมียม อย่างไรก็ตามถ้าสภาพแวดล้อมเปลี่ยนไป เช่น การเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบส (ต่าง) หรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้พบเฮกซะวาเลนต์โครเมียมได้

ง. เฮกซะวาเลนต์โครเมียม (Hexavalent chromium compound; Cr(VI)) เป็นสารประกอบที่มีประจุบวก 4 (Cr^{4+}) เป็นสารประกอบที่อันตรายจัดอยู่ในกลุ่มของสารก่อมะเร็งที่ส่งผลกระทบต่อยีน (genotoxic carcinogen) เมื่อได้รับสารดังกล่าวเป็นเวลานานจะมีโอกาสเป็นมะเร็งปอด โครงสร้างดีเอ็นเอถูกทำลายได้ง่ายมากขึ้น เฮกซะวาเลนต์โครเมียม แบ่งเป็น 2 กลุ่มย่อย คือ

1. กลุ่มที่ละลายน้ำได้ (water-soluble hexavalent compounds) ได้แก่ chromic acid, anhydride of chromic acid, monochromate, dichromate of sodium, potassium, ammonium, cesium, rubidium และ lithium เป็นต้น

2. กลุ่มที่ไม่ละลายน้ำ (water-insoluble hexavalent compounds) ได้แก่ zinc chromate, calcium chromate, lead chromate, barium chromate, strontium chromate และ sintered chromium trioxide เป็นต้น

3. ความเป็นพิษของโครเมียม

เมื่อสารประกอบโครเมียมเข้าสู่ร่างกายแล้ว ไตรวาเลนต์โครเมียมจะรวมกันกับ transferrin ในพลาสมาที่อยู่ในร่างกายของและจะแพร่กระจายไปทั่วเข้าสู่ร่างกาย มีเพียงส่วนน้อยที่จะเข้าไปภายในเม็ดเลือดแดง แต่ในทางกลับกันนั้น เฮกซะวาเลนต์โครเมียมนั้นเมื่อเข้าสู่ร่างกายแล้วจะผ่านเข้าไปในเม็ดเลือดแดงอย่างรวดเร็วและจะรวมกับ b-chain ของฮีโมโกลบินให้เปลี่ยนไปเป็น trivalent form ในเม็ดเลือดแดงทำให้การทำงานของเม็ดเลือดแดงผิดปกติ ส่งผลให้เกิดการทำงานของร่างกายผิดปกติไปด้วย ดังนั้น เฮกซะวาเลนต์โครเมียมจึงมีความเป็นพิษสูงและสูงกว่าไตรวาเลนต์โครเมียมอยู่มาก เนื่องจากเฮกซะวาเลนต์โครเมียมนั้นมีฤทธิ์เป็น oxidizing agent จึงทำให้มีการกัดกร่อนเนื้อเยื่อต่างๆ ของร่างกายก่อให้เกิดมะเร็งได้ และเฮกซะวาเลนต์โครเมียมยังสามารถที่จะจับตัวกับโปรตีนและกรดนิวคลีอิก ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป เนื่องจากโปรตีนเป็นส่วนช่วยสร้างเนื้อเยื่อ เมื่อโปรตีนทำงานผิดปกติจะส่งผลให้การทำงานของโปรตีนเกิดการเปลี่ยนรูปร่างไปหรืออาจจะเกิดการเน่าเปื่อยของร่างกายได้

2.1.2 นิกเกิล

นิกเกิล (Nickel) คือ ธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 28 และสัญลักษณ์ คือ Ni อยู่ในตารางธาตุหมู่ 28 ซึ่งข้อมูลต่างๆ ของนิกเกิลมีดังนี้

1. คุณสมบัติของนิกเกิล

นิกเกิลเป็นโลหะที่มีความมันวาวสีขาวเงิน อยู่กลุ่มเดียวกับเหล็ก มีความแข็งแต่ตีเป็นแผ่นได้ ในธรรมชาติจะทำปฏิกิริยาเคมีกับกำมะถันเกิดเป็นแร่มิลเลอร์ไรต์ (millerite) ถ้าทำปฏิกิริยาเคมีกับสารหนู (arsenic) จะเกิดเป็นแร่นิกกอลไลต์ (niccolite) แต่ถ้าทำปฏิกิริยาเคมีกับทั้งสารหนูและกำมะถันจะเป็นก้อนนิกเกิลกลานซ์ (nickel glance) นอกจากนี้นิกเกิลยังมีคุณสมบัติอื่นๆ ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติต่างๆ ของนิกเกิล

คุณสมบัติทางกายภาพ	
สถานะ	ของแข็ง
ความหนาแน่น (ใกล้ r.t.)	8.908 ก./ซม. ³
ความหนาแน่นของของเหลวที่ m.p.	7.81 ก./ซม. ³
จุดหลอมเหลว	1728 K (1455 °C)
จุดเดือด	3186 K (2913 °C)
ความร้อนของการหลอมเหลว	17.48 กิโลจูล/โมล
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	377.5 กิโลจูล/โมล
ความร้อนจำเพาะ	(25 °C) 26.07 J/(mol·K)
คุณสมบัติของอะตอม	
โครงสร้างผลึก	สี่เหลี่ยมลูกบาศก์
สถานะออกซิเดชัน	2, 3 (ออกไซด์เป็นเบสปานกลาง)
อิเล็กโตรเนกาติวิตี	1.91 (พอลิงสเกล)
พลังงานไอออไนเซชัน (เพิ่มเติม)	ระดับที่ 1: 737.1 กิโลจูล/โมล ระดับที่ 2: 1753.0 กิโลจูล/โมล ระดับที่ 3: 3395 กิโลจูล/โมล
รัศมีอะตอม	135 pm
รัศมีอะตอม (คำนวณ)	149 pm
รัศมีโควาเลนต์	121 pm
รัศมีวานเดอร์วาลส์	163 pm
คุณสมบัติอื่นๆ	

ชื่อ, สัญลักษณ์, เลขอะตอม	นิกเกิล, Ni, 28	2.
อนุกรมเคมี	โลหะทรานซิชัน	
หมู่, คาบ, บล็อก	10, 4, d	
ลักษณะ	lustrous, metallic	
มวลอะตอม	58.6934 (2) กรัม/โมล	
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 16, 2	

สารประกอบนิกเกิล

สำหรับสารประกอบนิกเกิลเป็นสารประกอบที่อยู่ในรูปของนิกเกิลคลอไรด์ (Nickel(II) chloride) ซึ่งส่วนมากมีประจุบวก 2 (Ni^{+2}) มีสูตร NiCl_2 ส่วนมากอยู่ในรูปของ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งเป็นสีเขียว ถูกพบน้อยมากในธรรมชาติ เช่นเดียวกับแร่ธาตุนิกเกิลบิสคอฟไฟต์ ไดไฮดราตและยังเป็นที่รู้จักทั่วไปในชื่อของ นิกเกิล(II)คลอไรด์ ในรูปแบบต่างๆ ซึ่งเป็นแหล่งที่สำคัญที่สุดของนิกเกิลสำหรับการสังเคราะห์สารเคมี เกลื่อนิกเกิลเป็นสารก่อมะเร็ง อีกทั้งยังเป็นของเหลวที่เกิดจากการละลายตัว ดูดซับความชื้นจากอากาศในรูปแบบสารละลาย

3. ความเป็นพิษของนิกเกิล

การสัมผัสฝุ่นนิกเกิล (nickel dust) เป็นระยะเวลานาน จะทำให้เกิดอาการ eczematous dermatitis, asthma, Loeffler's syndrome (pulmonary eosinophilia) การระคายเคืองเยื่อจมูก และเกิดผนังจมูกทะลุ (nasal septum perforation) ในบางรายอาจสูญเสียการรับกลิ่น การสัมผัสแบบเรื้อรังเป็นสาเหตุของการเกิดมะเร็งในโพรงจมูก ไชนิส และปอดได้ องค์การ IARC กำหนดให้สารประกอบนิกเกิล (nickel compound) เป็นสารก่อมะเร็งสำหรับมนุษย์กลุ่มที่ 1 คือ ยืนยันแน่นอนว่าเป็นสารก่อมะเร็ง และกำหนดให้โลหะนิกเกิล (nickel metallic and alloy) จัดอยู่ในกลุ่มที่ 2B คือ อาจจะเป็นสารก่อมะเร็ง

2.1.3 ตะกั่ว

ตะกั่ว (Lead) เป็นธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 82 และสัญลักษณ์คือ Pb ซึ่งข้อมูลต่างๆ ของตะกั่วมีดังนี้

1. คุณสมบัติของตะกั่ว

ตะกั่วเป็นธาตุโลหะเนื้ออ่อนนุ่มสามารถยืดได้ เมื่อตัดใหม่ ๆ จะมีสีขาวอมน้ำเงิน แต่เมื่อถูกกับอากาศสีจะเปลี่ยนเป็นสีเทา ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ ของตะกั่วแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติต่างๆ ของตะกั่ว

ตาราง แสดง	คุณสมบัติทางกายภาพ		ที่ 2.3
	สถานะ	ของแข็ง	
	ความหนาแน่น (ใกล้ r.t.)	11.34 ก./ซม. ³	
	ความหนาแน่นของของเหลวที่ m.p.	10.66 ก./ซม. ³	
	จุดหลอมเหลว	600.61 K (327.46 °C)	
	จุดเดือด	2022 K (1749 °C)	
	ความร้อนของการหลอมเหลว	4.77 กิโลจูล/โมล	

คุณสมบัติต่างๆ ของตะกั่ว (ต่อ)

คุณสมบัติทางกายภาพ	
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	179.5 กิโลจูล/โมล
ความร้อนจำเพาะ	(25 °C) 26.650 J/(mol·K)
คุณสมบัติของอะตอม	
โครงสร้างผลึก	cubic face centered
สถานะออกซิเดชัน	4, 2 (amphoteric oxide)
อิเล็กโตรเนกาติวิตี	2.33 (พอลิงสเกล)
พลังงานไอออไนเซชัน (เพิ่มเติม)	ระดับที่ 1: 715.6 กิโลจูล/โมล
	ระดับที่ 2: 1450.5 กิโลจูล/โมล
	ระดับที่ 3: 3081.5 กิโลจูล/โมล
รัศมีอะตอม	180 pm
รัศมีอะตอม (คำนวณ)	154 pm
รัศมีโควาเลนต์	147 pm
รัศมีวานเดอร์วาลส์	202 pm
คุณสมบัติอื่นๆ	

ชื่อ, สัญลักษณ์, เลขอะตอม	ตะกั่ว, Pb, 82	2.
อนุกรมเคมี	โลหะหลังทรานซิชัน	
หมู่, คาบ, บล็อก	14, 6, p	
ลักษณะ	สีขาวอมน้ำเงิน	
มวลอะตอม	207.2 (1) กรัม/โมล	
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 18, 32, 18, 4	

สารประกอบตะกั่ว

สำหรับสารประกอบของตะกั่วในที่นี้ยกตัวอย่าง เช่น ตะกั่วไนเตรท (Lead(II)nitrate) ซึ่งเป็นสารประกอบที่ตะกั่วอยู่ในรูปของประจุบวก 2 (Pb^{+2}) โดยตะกั่วไนเตรทมีสูตรทางเคมี คือ $Pb(NO_3)_2$

3. ความเป็นพิษของตะกั่ว

ภายหลังจากรับสารตะกั่วที่ละลายเข้าสู่ของเหลวในร่างกายและค่อยๆ สะสมในร่างกาย จนถึงระยะเวลาหนึ่ง อาจนานเป็นปีจึงแสดงอาการ ส่วนมากเกิดกับบุคคลที่มีอาชีพที่สัมผัสกับตะกั่ว ตะกั่วเมื่อเข้าสู่ร่างกายไม่ว่าทางใดจะถูกดูดซึมเข้าสู่ระบบไหลเวียนโลหิต ไปจับกับเม็ดเลือดแดง แทนที่เหล็ก (Fe^{2+}) ซึ่งเป็นโลหะที่จำเป็น ในการสร้างเม็ดเลือดแดง ทำให้เกิดอาการโลหิตจางและมีผลให้ปริมาณเหล็กในน้ำเหลืองเพิ่มขึ้นผิดปกติ ตะกั่วบางส่วนไปสะสมในกระดูก ตะกั่ว (Pb^{2+}) จะเข้าไปแทนที่ แคลเซียม (Ca^{2+}) ซึ่งเป็นโลหะที่จำเป็นในการสร้างกระดูกและฟัน ทำให้มีอาการปวดตามข้อกระดูกและหักง่าย ถ้าไปสะสมที่รากฟันทำให้เห็นสีม่วงหรือสีดำบริเวณเหงือก บางครั้งเรียกว่า เส้นตะกั่ว (Lead line) พันหลุดได้ง่ายมีผู้วิจัยพบว่าตะกั่วสามารถเกาะกับกระดูกในร่างกายได้นานถึง 32 ปี และยังสะสมในไขมัน ระบบประสาท สมอง ระบบน้ำเหลือง ตับและไต อาการพิษเรื้อรังที่พบบ่อย คือ อาการของระบบย่อยอาหาร จะเกิดการปวดท้อง น้ำหนักลด เบื่ออาหารคลื่นไส้ อาเจียน ท้องผูก อาการพิษทางประสาทและสมอง ทำให้ทรงตัวไม่อยู่ เกิดอาการประสาทหลอน ซึมไม่รู้สึกตัว ชัก มือและเท้าตก เป็นอัมพาต สลบ และอาจตายได้

2.2 เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก

ในปัจจุบันการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักมีความก้าวหน้ามากมีการใช้เทคนิคทางวิทยา-ศาสตร์ต่างๆ มากมายเพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก ตัวอย่างของเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก เช่น ICPS, ICP-MS, AA-Graphite Furnace, AA-Hydride

Generator และเทคนิค UV-Visible Spectrophotometer เป็นต้น ซึ่งรายละเอียดของเทคนิคต่างๆที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักดังที่กล่าวมาข้างต้น บริษัท พาราไซแอนติฟิค จำกัด ([ม.ป.ป.] : ออนไลน์) ได้กล่าว ถึงรายละเอียดไว้ดังนี้

2.2.1 เทคนิคไอซีพีเอส

เทคนิคไอซีพีเอส (ICPS หรือ Inductive Coupled Plasma Spectrometer) เป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือวิเคราะห์แร่ธาตุระดับความเข้มข้นต่ำโดยอาศัยหลักการวัดพลังงานแสงที่เกิดจากการคายพลังงานในช่วงคลื่น UV-Visible เฉพาะตัวของอะตอมของธาตุที่ถูกทำให้อยู่ในสภาวะกระตุ้นจากความร้อนใน Plasma Torch ควบคุมการทำงานและแปลผลโดยระบบคอมพิวเตอร์อัตโนมัติ

โดยเทคนิค ICPS สามารถประยุกต์ใช้งานในการวิเคราะห์แร่ธาตุและโลหะหนัก ดังนี้

ก. วิเคราะห์ส่วนผสมของแร่ธาตุในอาหาร เช่น ในผลิตภัณฑ์อาหารแร่ธาตุในผลิตภัณฑ์นมผง ที่เป็นประโยชน์ต่อร่างกาย เช่น การวิเคราะห์ธาตุโซเดียม เหล็ก แคลเซียม โปแตสเซียม สังกะสีและทองแดง เป็นต้น

ข. วิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักที่เป็นพิษที่อาจตกค้างในผลิตภัณฑ์อาหารประเภทต่างๆ เช่น ตรวจวิเคราะห์ธาตุปรอท ตะกั่ว แคดเมียมและอาเซนิกในนมผงหรือน้ำตาลฟอกขาว เป็นต้น

ค. วิเคราะห์ปริมาณสารที่เติมแต่งในอาหาร ที่ทำให้เกิดสี เช่น ออกไซด์ของเหล็ก เป็นต้น

2.2.2 เทคนิคไอซีพีเอ็มเอส

เทคนิคไอซีพีเอ็มเอส (ICP-MS หรือ Inductive Coupled Plasma Spectrometer Mass Spectrometer) เป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ปริมาณแร่ธาตุในระดับความเข้มข้นต่ำระดับ ppm ได้ โดยอาศัยหลักการวัดขนาดมวลธาตุและปริมาณของมวลธาตุนั้นๆ หลังจากถูกทำให้เป็นอะตอมอิสระ โดยความร้อนจาก Plasma Torch ควบคุมการทำงาน ด้วยระบบคอมพิวเตอร์อัตโนมัติ

โดยเทคนิคไอซีพีเอ็มเอสสามารถประยุกต์ใช้งานในงานในการวิเคราะห์ส่วนผสมของแร่ธาตุที่เป็นประโยชน์ในอาหาร ซึ่งอาจมีปริมาณความเข้มข้นสูง รวมทั้งโลหะหนักที่เป็นพิษที่มีปริมาณต่ำๆ ในเวลาเดียวกัน เช่น การวิเคราะห์ธาตุต่างๆ เช่น โครเมียม โคบอลต์ นิกเกิล ทองแดง สังกะสี อาร์เซนิก และตะกั่วในข้าว ในแป้งข้าวต่างๆ เป็นต้น

2.2.3 เทคนิคเอเอกราไฟท์เฟอ์

เทคนิคเอเอกราไฟท์เฟอ์ (AA-Graphite Furnace หรือ Atomic Absorption Spectrophotometer) เป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องสำหรับวิเคราะห์ธาตุโลหะหนักในระดับปริมาณต่ำๆ โดย

อาศัยหลักการวัดการดูดกลืนแสงของอะตอมอิสระของธาตุ ที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ที่ถูกทำให้เป็นอะตอมอิสระ โดยความร้อนจาก Graphite Furnace

โดยเทคนิคเอเอกราไฟท์เฟอรัสสามารถประยุกต์ใช้งานกับการวิเคราะห์ธาตุโลหะหนักเป็นพิษตกค้างในผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น การวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วในน้ำมันดิบ การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะในน้ำตาลฟอกขาว ในผลิตภัณฑ์อาหารกระป๋อง เป็นต้น

2.2.4 เทคนิคเอเอไฮไดรด์เจนเนอเรเตอร์

เทคนิคเอเอไฮไดรด์เจนเนอเรเตอร์ (AA-Hydride Generator หรือ Atomic Absorption Spectrophotometer) เป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องสำหรับวิเคราะห์ธาตุโลหะหนักในระดับปริมาณต่ำๆ โดยอาศัยหลักการวัดการดูดกลืนแสงของอะตอมอิสระของธาตุที่ต้องการตรวจวัดที่ถูกทำให้ร้อนจากเปลวไฟในขณะที่เป็นสารประกอบไฮไดรด์ของธาตุนั้นๆ จากการทำปฏิกิริยากับสารโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และกรดเกลือควบคุมการทำงาน และแปลผลโดยระบบคอมพิวเตอร์

โดยเทคนิคเอเอไฮไดรด์เจนเนอเรเตอร์ สามารถประยุกต์ใช้งานกับงานการวิเคราะห์โลหะหนัก เช่น โปรท อาร์เซนิก เซเรเนียม ในปริมาณต่ำๆ ที่อาจตกค้างในผลิตภัณฑ์อาหารประเภทต่างๆ เป็นต้น

2.2.4 เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี

เทคนิคเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี (UV-Visible Spectrophotometry) เป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องวิเคราะห์แร่ธาตุโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงของสารประกอบที่มีธาตุที่ต้องการตรวจวัดเป็นองค์ประกอบ ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเลต (UV) และช่วงคลื่นที่ตามองเห็น (Visible) ซึ่งควบคุมการทำงานโดยระบบคอมพิวเตอร์อัตโนมัติ

โดยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรีสามารถประยุกต์ใช้ในงานตรวจวัดแร่ธาตุในผลิตภัณฑ์อาหารประเภทต่างๆ ที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง AA และ ICP เช่น ปริมาณธาตุฟลูออไรด์หรือปริมาณคลอรีน คลอไรด์ในผลิตภัณฑ์อาหาร เป็นต้น

สำหรับเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักตามเทคนิคต่างๆ ทั้ง 5 วิธีที่กล่าวมาแสดงไว้ในภาพที่ 2.2



เครื่อง ICPS



เครื่อง ICP-MS



เครื่อง AA-Graphite Furnace



เครื่อง AA-Hydride Generator



เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer

ภาพที่ 2.2 แสดงลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วยเทคนิคต่าง ๆ

ที่มา. จาก <http://www.barascientific.com/>, 2558.

2.3 เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี

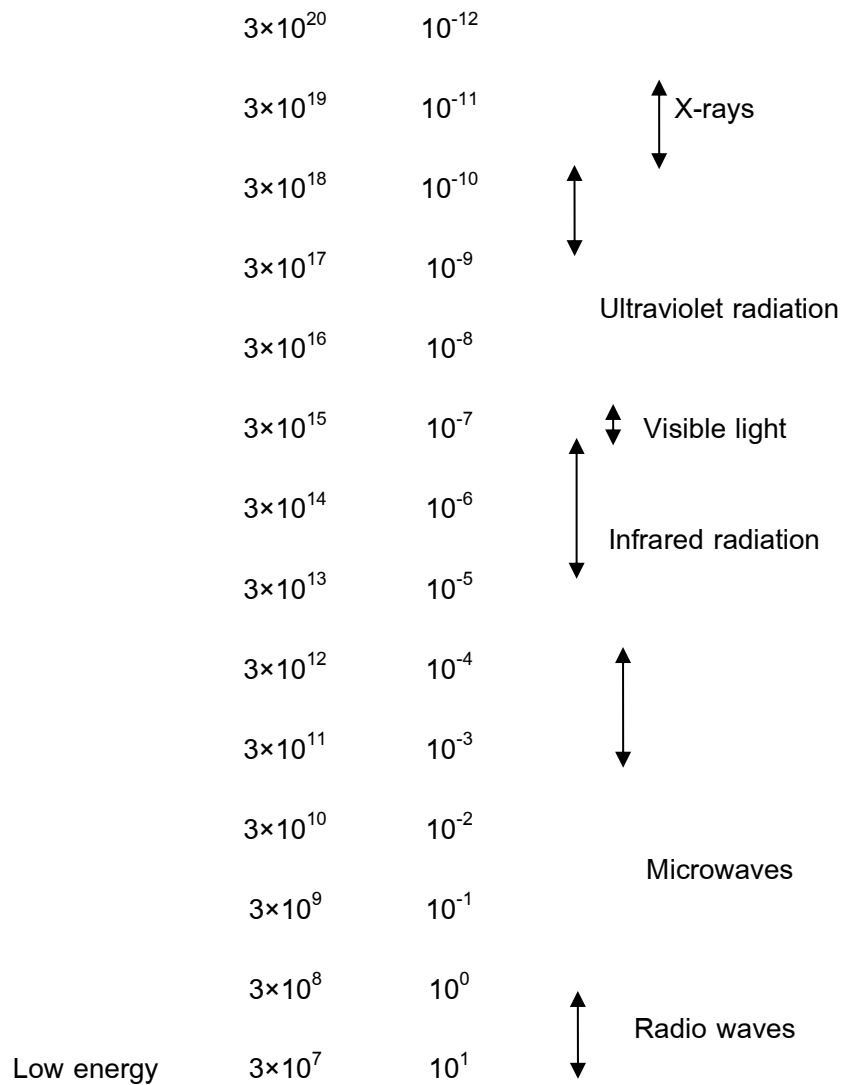
จากการศึกษาเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยในส่วนของเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโต-

เมทรี (Ultraviolet visible spectrophotometry) ได้ทำการศึกษาข้อมูลประกอบด้วย สมบัติของแสง กฎการดูดกลืนแสง หลักการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์ การดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์และเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งรายละเอียดของข้อมูล เป็นหัวข้อ แนนหนา (2549: น. 2-47) ได้กล่าวไว้ดังนี้

2.3.1 สมบัติของแสง

แสง (light) เป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าประกอบด้วยคลื่นที่มีความยาวคลื่นต่างๆ กัน ดังแสดงในภาพที่ 2.3 สเปกตรัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยหรือมีพลังงานมากที่สุด คือ รังสีคอสมิกและรังสีแกมมา รองลงมาคือ รังสีเอกซ์ อัลตราไวโอเลต วิสิเบิลหรือแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ อินฟราเรด ไมโครเวฟและคลื่นวิทยุซึ่งเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานน้อยที่สุด

Energy	ν (Hz)	λ (m)	Electromagnetic Spectrum
High energy	3×10^{23}	10^{-15}	Cosmic rays
	3×10^{22}	10^{-14}	
	3×10^{21}	10^{-13}	γ rays



ภาพที่ 2.3 แสดงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

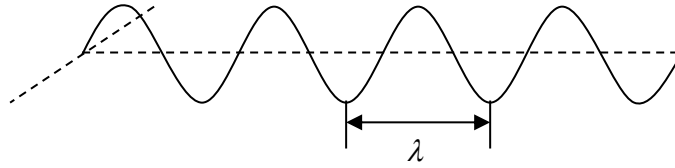
ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 2), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นพลังงานรูปแบบหนึ่ง สามารถเคลื่อนที่ได้โดยไม่อาศัยตัวกลางจึงทำให้สามารถเคลื่อนที่ผ่านอากาศได้ รังสียังแสดงสมบัติที่เป็นคลื่นและอนุภาคดังนี้

1. สมบัติที่เป็นคลื่น

สำหรับสมบัติที่เป็นคลื่น ได้แก่ การหักเห การสะท้อน การแทรกสอด เป็นต้น ซึ่งสมบัตินี้ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ คือ จากภาพที่ 2.4 ระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ครบ 1 คาบ เรียกว่า ความยาวคลื่น (λ) หรือเป็นระยะทางจากยอดคลื่นหนึ่งไปยังอีกยอดคลื่นหนึ่งที่ติดกัน ส่วนจำนวนรอบที่คลื่นเคลื่อนที่ครบหนึ่งช่วงเวลาหรือส่วนมากใช้เป็นจำนวนรอบภายใน 1 วินาที เรียกว่า ความถี่ (ν) ซึ่งแสงเดินทางด้วยความเร็วประมาณ 3×10^8 เมตร/วินาที ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ ระหว่างความยาวคลื่นและความถี่ดังสมการ (2.1)

$$\begin{aligned} \text{frequency} &= \frac{\text{speed of light}}{\text{wave length}} \\ \nu &= \frac{c}{\lambda} \text{ (รอบ/วินาที หรือ Hertz; Hz)} \end{aligned} \quad (2.1)$$



ภาพที่ 2.4 แสดงลักษณะของคลื่น

2. สมบัติของอนุภาค

สมบัติความเป็นอนุภาคในลักษณะของแสงเมื่อกระทบสสารแสงจะมีสมบัติเป็นกลุ่มพลังงานที่เรียกว่า โฟตอน (photon) ในลำแสงที่มีความถี่ (ν) แต่ละโฟตอนมีพลังงาน (E) ตามความสัมพันธ์ของสมการ (2.2)

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

โดยที่ h คือ ค่าคงตัวพลังค์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ 6.62×10^{-27} เออร์ก-วินาที (erg-s)

สมการข้างต้นคือความสัมพันธ์ไฮเซนเบิร์ก-พลังค์ ที่เป็นจุดเริ่มต้นของทฤษฎีทวิภาคสถานะระหว่างคลื่นกับอนุภาคของแสง

พลังงานของโฟตอนจึงขึ้นอยู่กับความถี่หรือความยาวคลื่นของแสง ดังนั้นแสงหรือโฟตอนที่มีความยาวคลื่นสั้นหรือความถี่มากจะมีพลังงานมากกว่าแสงที่มีความยาวคลื่นยาวหรือความถี่น้อย จากสมการที่ 2.2 จะเห็นว่า ที่ความถี่หนึ่งจะให้พลังงานเฉพาะค่าหนึ่ง ซึ่งโมเลกุลจะต้องมีผลต่างของระดับพลังงานเท่านั้นพอดี ที่ความถี่นี้จึงมีผลต่อการเปลี่ยนระดับพลังงานภายในโมเลกุลได้

จากสมบัติดังกล่าว ทางคณะผู้จัดทำได้ทำการศึกษารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของยูวีวิสิเบิล (Ultraviolet Visible) และได้สรุปเนื้อหาไว้ ดังนี้

1. รังสีอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet radiation)

รังสีอัลตราไวโอเลตเป็นรังสีที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400-10 นาโนเมตร เป็นรังสีที่มีคุณสมบัติทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงาน (electronic transition) รังสีอัลตราไวโอเลตไม่สามารถทะลุผ่านสิ่งกีดขวางต่างๆ ได้ รังสีอัลตราไวโอเลตสามารถแบ่งย่อยออกตามความยาวคลื่นได้อีกซึ่งในแต่ละช่วงความยาวคลื่นจะมีระดับพลังงานที่ต่างกันดังแสดงไว้ใน

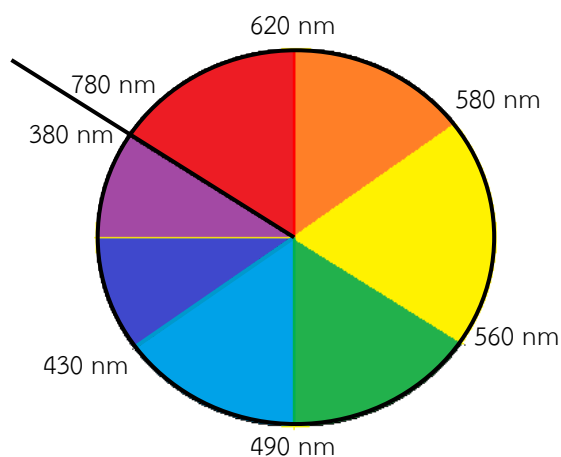
ตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงสเปกตรัมของรังสีอัลตราไวโอเล็ต

Name	Abbreviation	Wavelengthrange (nm)	Energy per photon (eV)
Ultraviolet A	UVA	400 – 315	3.10 – 3.94
Ultraviolet B	UVB	315 – 280	3.94 – 4.43
Ultraviolet C	UVC	280 – 100	4.43 – 12.4
Near Ultraviolet	NUV	400 – 300	3.10 – 4.13
Middle Ultraviolet	MUV	300 – 200	4.13 – 6.20
Far Ultraviolet	FUV	200 – 122	6.20 – 10.16
Hydrogen Lyman-alpha	H Lyman- α	122 – 121	10.16 – 10.25
Vacuum Ultraviolet	VUV	200 – 10	6.20 – 124
Extreme Ultraviolet	VUV	121 – 10	10.25 – 124

2. แสงที่ตามองเห็น (Visible light)

คลื่นแสงที่ตาของมนุษย์สามารถมองเห็นได้อยู่ในช่วงประมาณ 400-800 นาโนเมตร ถ้านัยน์ตาถูกกระตุ้นด้วยแสงตลอดทั้งช่วงความยาวคลื่น (380-780 nm) ผลก็คือจะมองเห็นแสงนั้นเป็นแสงขาว แต่ถ้าคลื่นแสงถูกดูดกลืนแสงไปบางส่วน แสงที่ตามองเห็นจะเป็นสีผสม (complementary) หรือสีที่อยู่ตรงข้ามของสีที่ถูกดูดกลืนเมื่อเทียบตามวงล้อสี ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 แสดงวงล้อสี (color wheel) : เมื่อแสงขาวถูกดูดกลืนคลื่นแสงไปบางส่วน สีที่ปรากฏจะเป็นสีที่อยู่ตรงข้ามของวงล้อสี

ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของสารที่มองเห็นมีประโยชน์สำหรับการทำนายว่าสารประกอบที่มีสีจะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงใด ยกตัวอย่าง เช่น สารประกอบ iron(III)thiocyanate หรือ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ เป็นสารละลายที่มีสีแดง อาจทำนายได้ว่า $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีน้ำเงิน-เขียว (470-500 nm) ดังนั้น ในการวิเคราะห์ปริมาณ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ โดยวิธีทางสเปกโทรสโกปี จึงต้องเลือกใช้ความยาวคลื่นในช่วง 470-500 แสงที่ตามองเห็นสามารถแบ่งออกตามช่วงความยาวคลื่นได้ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของสารที่มองเห็น

ความยาวคลื่น (nm)	แสงที่ถูก ดูดกลืน	แสงที่ตา มองเห็น
380-420	ม่วง	เขียว-เหลือง
420-440	ม่วง-น้ำเงิน	เหลือง
440-470	น้ำเงิน	ส้ม
470-500	เขียว-น้ำเงิน	แดง
500-550	เขียว-เหลือง	ม่วง
550-580	เหลือง	ม่วง-น้ำเงิน
580-620	ส้ม	น้ำเงิน
620-780	แดง	เขียวน้ำเงิน

2.3.2 กฎการดูดกลืนแสง

กฎการดูดกลืนแสงของสารที่สำคัญมี 2 กฎ คือ กฎของเบียร์ (Beer's Law) และของแลมเบิร์ต (Lambert's Law) โดยทั้งสองกฎดังกล่าวได้พูดถึงการดูดกลืนแสงของสารเมื่อเปลี่ยนความหนาแน่นของเซลล์หรือความเข้มข้นของสารซึ่งทั้งสองกฎดังกล่าวมีรายละเอียดดังนี้

กฎของเบียร์ กล่าวว่า เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว ความเข้มข้นของแสงที่ตัวกลางดูดกลืนจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่เป็นตัวกลาง หรืออาจกล่าวได้ว่าความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มของสาร

กฎของแลมเบิร์ต กล่าวว่า แสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียวความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของตัวกลาง

เมื่อรวมกฎของเบียร์และของแลมเบิร์ตเข้าด้วยกัน จะได้ว่า ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความหนาแน่นของสารละลายที่ลำแสงผ่าน ซึ่งเรียกว่า “กฎของเบียร์

แลมเบิร์ต” (Beer-Lambert Law) และสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ (2.3)

$$A = \log \frac{I}{i} = \varepsilon lc \quad (2.3)$$

เมื่อ	A	= การดูดกลืนแสง (absorbance)
	I	= ความเข้มของแสงก่อนผ่านสารละลาย (incident light)
	i	= ความเข้มของแสงหลังผ่านสารละลาย (transmitted light)
	ε	= สัมประสิทธิ์การหายไปของแสง (molar extinction coefficient) หรือ โมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) มีหน่วยเป็น $1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ แต่ไม่นิยมแสดงหน่วย
	l	= ระยะทางที่แสงวิ่งผ่าน (cm)
	c	= ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/L)

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงเป็นกราฟที่มีแกนนอนเป็นค่าของพลังงานแสงที่ถูกดูดกลืนในหน่วยของ “ค่าความยาวคลื่น” (wavelength, λ) “ค่าความถี่” (frequency, ν) ส่วนแกนตั้งจะแสดงค่าการดูดกลืนแสงว่ามีมากน้อยเพียงใด โดยวัดเป็นสัดส่วนของความเข้มข้นของแสงที่ผ่านออกมาเรียกว่า “ค่าทรานสมิตแทนซ์” (transmittance, $T = I/i$) หรือเป็นค่าร้อยละของความเข้มข้นของแสงที่ผ่านออกมา ($\%T = 100 I/i$) หรือเป็นค่าความเข้มข้นของแสงที่ถูกดูดกลืนที่เรียกว่า “ค่าแอบซอบแนนซ์” (absorbance, $A = -\log T$)

เมื่อนำสารที่ทราบความเข้มข้นไปวัดค่าแอบซอบแนนซ์ (A) ได้ จะคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของการหายไปของแสงหรือค่าโมลาร์แอบซอบติวิตี (ε) ได้ดังสมการ (2.3) ซึ่งค่านี้เป็นค่าคงที่ของสารแต่ละชนิดและใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพว่าเป็นสารใดได้

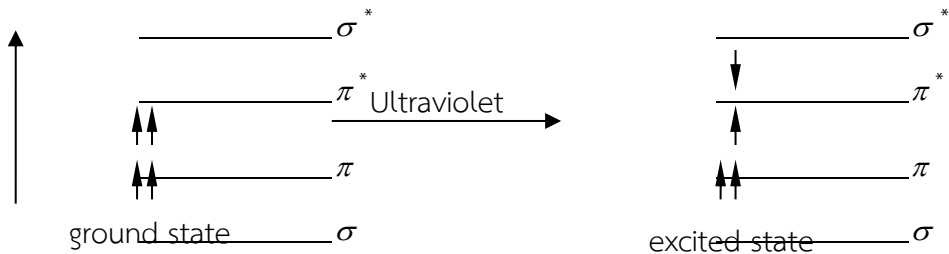
2.3.3 หลักการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์

เมื่อสารดูดกลืนแสงเข้าไปจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูงกว่าเดิม อิเล็กตรอนเหล่านี้เป็นอิเล็กตรอนวงนอกที่หลุดได้ง่าย แบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะซิกมา (σ)
2. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะไพ (π)
3. อิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (n)

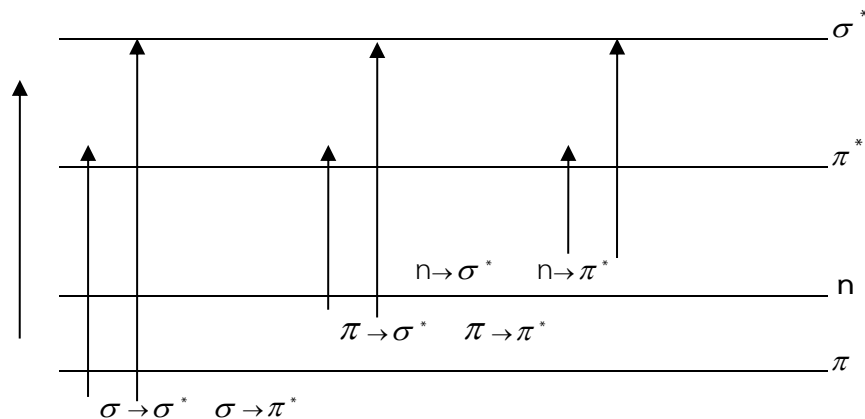
อิเล็กตรอนวงนอกสุดเหล่านี้เมื่อได้รับรังสีจากแสงแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (highest occupied molecule orbital หรือ HOMO) เกิดการเคลื่อนที่ไปยังออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ว่างและมีพลังงานต่ำ

ที่สุด (lowest unoccupied molecular orbital หรือ LUMO) หรืออีกนัยหนึ่งก็คือ อิเล็กตรอนวงนอกในสถานะพื้น (ground state) ได้รับพลังงาน $\Delta E = h\nu$ หรือ $hc/\lambda = hc\nu$ จากรังสียูวีแล้วขึ้นไปอยู่สถานะกระตุ้นที่มีพลังงานมากกว่า (excited state) ดังภาพที่ 2.6 อิเล็กตรอนจาก HOMO ใน π ออร์บิทัล ที่มีพลังงานสูงที่สุดได้รับพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ใน LUMO ใน π^* ออร์บิทัล ที่มีพลังงานต่ำที่สุด



ภาพที่ 2.6 แสดงการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นที่มา. จาก *สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์* (น. 24), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นที่มีอยู่ 3 ระดับ คือ σ , π และ n ขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นมี 2 ระดับ คือ σ^* และ π^* สามารถเกิดได้ทั้งหมด 6 ชนิด ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 แสดงการเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นที่มา. จาก *สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์* (น. 25), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

ซึ่งในบรรดาการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนทั้งหมด 6 ชนิด มีเพียง 4 ชนิดเท่านั้นที่สำคัญ คือ $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ และ $n \rightarrow \pi^*$ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ เกิดจากอิเล็กตรอนใน σ ออร์บิทัลได้รับพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ในออร์บิทัลที่เป็น σ^* ใช้พลังงานมากที่สุด 4 ชนิด ทั้งนี้เพราะพันธะ σ มีการซ้อนเกยกันของออร์บิทัลมาก

จึงมีความแข็งแรงมากกว่าพันธะ π ซึ่งมีการซ้อนเกยของออร์บิทัลน้อย ดังนั้น พลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ จึงใช้มากกว่าไปด้วย ตัวอย่างเช่น อีเทนเมื่อต้องการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ต้องดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่น 165 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตไกล (Vacuum ultraviolet)

การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน $n \rightarrow \sigma^*$ ใช้พลังงานน้อยกว่า $\sigma \rightarrow \sigma^*$ เกิดจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของออกซิเจน ไนโตรเจน ฮัลฟเจน แฮโลเจน ได้รับพลังงานแล้วเคลื่อนที่ไปอยู่ในออร์บิทัลชนิด σ^* มีค่า ϵ อยู่ระหว่าง 100-3,000 ตัวอย่างการดูดกลืนรังสีที่ทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจาก $n \rightarrow \sigma^*$ แสดงในตารางที่ 2.6 ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ชนิดอิ่มตัว

การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน $n \rightarrow \pi^*$ เกิดจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวได้รับพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ที่ π^* ออร์บิทัล พบในสารประกอบที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับกับอะตอมอื่น เช่น $C=S$ $C=N$ และ $C=O$

ส่วนการเปลี่ยนพลังงาน $\pi \rightarrow \pi^*$ ใช้พลังงานน้อยกว่า $\sigma \rightarrow \sigma^*$ พบในสารประกอบที่มีพันธะคู่ พันธะสามหรือแอลแมติกที่มีอิเล็กตรอนอยู่ที่ π ออร์บิทัล เมื่อสารได้รับพลังงานจากรังสียูวีอิเล็กตรอนจึงจะเคลื่อนไปอยู่ที่ π^* ออร์บิทัล มีค่า ϵ อยู่ในช่วง 100-10,000

เมื่อนำสารไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีสเปกโตรมิเตอร์ ได้สเปกตรัมออกมาในรูปของกราฟระหว่างค่าแอมซอร์แบนซ์และ $\lambda_{\max}$

ตารางที่ 2.6 แสดงตัวอย่างการดูดกลืนรังสีที่มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $n \rightarrow \sigma^*$

สาร	$\lambda_{\max}$	ϵ
CH_3Cl	175	200
$CH_3CH_2CH_2Br$	209	302
CH_3I	260	400
CH_3OH	180	190
$CH_3CH_2SCH_2CH_3$	210,230	1,200
$(CH_3)_3N$	200	3,960
$C_6H_{11}SH$	225	125

ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 27), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

2.3.4 การดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์

สารอินทรีย์สามารถดูดกลืนรังสีในช่วง 200-800 นาโนเมตร เป็นสารในหมู่โครโมฟอร์ (chromophore) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันชนิดไม่อิ่มตัว เช่น $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C=O$ และ $N=N$ เป็นองค์ประกอบของโมเลกุล ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2.7

นอกจากนี้ยังมีหมู่ฟังก์ชันชนิดที่มีพันธะอิ่มตัว เช่น $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-OR$ (R = หมู่แอลคิล) และหมู่แฮโลเจน เรียกว่าหมู่ออกโซโครม (auxochrome) สารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่ออกโซโครมและไม่มีหมู่โครโมฟอร์ จะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 200 นาโนเมตร แต่ถ้าสารอินทรีย์มีหมู่ออกโซโครมอยู่ติดกับหมู่โครโมฟอร์ยังทำให้สารดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นมากขึ้นหรือเรียกว่าการเกิดการเลื่อนแบบบาโทโครมิก (bathochromic shift) การเลื่อนแบบดังกล่าวสามารถสังเกตได้ได้จากตารางที่ 2.8 คือสารประกอบ $CH_2=CH_2$ และเบนซีนต่างก็เป็นหมู่โครโม-ฟอร์มีค่า λ_{max} เป็น 180 นาโนเมตร และ 255 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่เมื่อหมู่ออกโซโครม $-NH_2$, มาเกาะบริเวณใกล้โครโมฟอร์ยังทำให้ค่า λ_{max} ของสารใหม่มีค่ามากกว่าเดิมและมีผลให้ค่า ϵ_{max} ของสารเพิ่มขึ้นด้วย

จากการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์ดังกล่าวสามารถแบ่งการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์เป็น 7 ชนิด ตามความแตกต่างของหมู่ฟังก์ชันและสูตรโครงสร้างดังต่อไปนี้

1. สารประกอบที่มีเฉพาะพันธะซิกมา

สารประกอบประเภทนี้เป็นสารประกอบที่อิ่มตัว ตัวอย่าง เช่น C_6H_{14} อิเล็กตรอนที่มีการเปลี่ยนสถานะจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ เท่านั้น จึงต้องใช้พลังงานสูงมาก ส่วนใหญ่อยู่ในช่วงยูวีไกล สำหรับสารประกอบอิ่มตัวที่มีอะตอมอื่นเป็นองค์ประกอบ เช่น C_2H_5OH อิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ และ $n \rightarrow \sigma^*$ การเปลี่ยนแปลงสถานะจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ใช้พลังงานมาก ส่วน $n \rightarrow \sigma^*$ ใช้พลังงานน้อย แต่แถบสเปกตรัมไม่ชัดเจนนัก สารประกอบในกลุ่มนี้มีแถบดูดกลืนในช่วงยูวีไกลน้อยมาก จึงนิยมใช้เป็นตัวทำละลายสารในการศึกษาอุสเปกตรัม

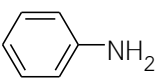
ตารางที่ 2.7 แสดงหมู่โครโมฟอร์บางชนิดและตัวอย่างสารประกอบพร้อมด้วยค่า λ_{max} และ ϵ_{max} ในตัวทำละลาย

หมู่โครโมฟอร์	ตัวอย่าง	λ_{max}	ϵ_{max}	ตัวทำละลาย
$C=C$	$CH_3(CH_2)_5CH=$	177	12,650	Heptane
	CH_2			
$C\equiv C$	$CH_3(CH_2)_5CH\equiv$	220	160	Heptane
	CH			
$-COOH$	CH_3COOH	208	33	Ethanol
$-COH$	CH_3COH	280	20	Hexane

-CO-	CH ₃ -CO-CH ₃	190	290	Hexane
-COO-	CH ₃ -COO-CH ₃	211	57	Ethanol
-CO-NH ₂	CH ₃ -CO- NH ₂	209	35	Ethanol
-CO-Cl	CH ₃ -CO-Cl	220	100	Hexane
-NO ₂	CH ₃ -NO ₂	205	4700	Ethanol
-CN	CH ₃ -CN	168	2	Vapor
-N=N-	CH ₃ -N=N-CH ₃	340	6	Ethanol
=N ₂	CH ₂ =N ₂	400	2	vapor

ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 34), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

ตารางที่ 2.8 แสดงผลของหมู่ -NH₂ ที่มีผลต่อค่า $\lambda_{\max}$ และ $\epsilon_{\max}$ ของหมู่โครโมฟอร์ C=C และ หมู่ Ph-

สารประกอบ	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
CH ₂ =CH ₂	180	10 ³
CH ₂ =CH ₂ NH ₂	220	10 ⁴
	255	23
	280	143

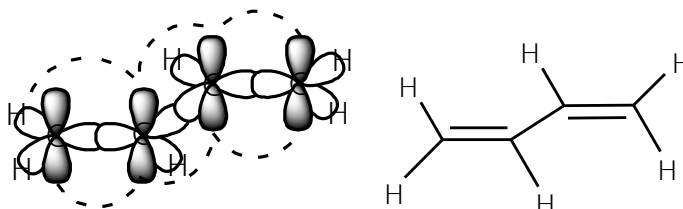
ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 27), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

2. สารประกอบแอลคีนและแอลไคน์ที่ไม่เป็นวงและไม่มีพันธะคู่ที่เป็นระบบคอนจูเกต

สารประกอบแอลคีนและแอลไคน์ เป็นสารประกอบไม่อิ่มตัวมีพันธะคู่และพันธะสามเป็นหมู่โครโมฟอร์ทำหน้าที่ดูดกลืนรังสี อิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ และ $\sigma \rightarrow \pi^*$ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ และ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ใช้พลังงานสูง ส่วน $\pi \rightarrow \pi^*$ ดูดกลืนในช่วงยูวีไกลสารประกอบแอลคีนดูดกลืนรังสีในการเปลี่ยนจาก $\pi \rightarrow \pi^*$ ที่ 177 นาโนเมตร และแอลไคน์ดูดกลืนรังสีที่ 220 นาโนเมตร

3. สารประกอบแอลคีนที่ไม่เป็นวงและมีพันธะคู่

สารประกอบที่มีพันธะคอนจูเกต ทำให้เกิดการเลื่อนแบบบาโทโครมิกหรือสเปกตรัมเลื่อนไปทางด้านที่มีความยาวคลื่นมาก (Red shift) เมื่อมีพันธะคู่คอนจูเกตมากยิ่งขึ้นส่งผลให้เกิดการเลื่อนแบบ red shift มากขึ้นด้วย สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ สามารถอธิบายได้โดยใช้สาร $C=C$ เปรียบเทียบกับสาร $C=C-C=C$ จากภาพที่ 2.8 แสดงการซ้อนเกยกันของไพออร์บิทัลของพันธะคู่ทั้งสอง ที่อยู่ในระนาบเดียวกันทำให้เกิดการคอนจูเกตขึ้น



ภาพที่ 2.8 แสดงการซ้อนเกยของไพออร์บิทัล ของ $C=C-C=C$

ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 38), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

ซึ่งจำนวนพันธะคู่ที่ทำให้เกิดระบบคอนจูเกตมีผลต่อค่า $\lambda_{\max}$ และ ϵ โดยหากมีการเพิ่มของพันธะคู่ค่า $\lambda_{\max}$ และ ϵ ก็จะเพิ่มขึ้นตาม ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 แสดงค่า $\lambda_{\max}$ ของเอทิลีน และสารประกอบไดอีนที่มีพันธะคู่เป็นระบบคอนจูเกต

สารประกอบ	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
$C=C$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 39), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

4. สารประกอบพอลิอาย

สารประกอบพอลิอายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีพันธะสามในระบบคอนจูเกต ทำให้แถบสเปกตรัมประกอบด้วยยอดที่มีค่า ϵ สูงหลายยอดอยู่รวมกันเป็นกลุ่ม ซึ่งสารพวกนี้จะให้สเปกตรัมที่คล้ายกัน เมื่อจำนวนพันธะสามเพิ่มขึ้นมีผลให้เกิดการเลื่อนแบบบาโทโครมิกเช่นเดียวกับสารพอลิอาย

5. สารประกอบพอลิไดอีน

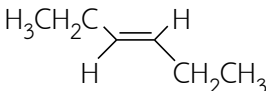
เป็นสารประกอบที่มีทั้งพันธะคู่และพันธะสามในลักษณะคอนจูเกตกันสเปกตรัมจึงคล้ายกันกับพอลิอาย

6. สารประกอบแอลคีนที่เป็นวง

สารประกอบแอลคีนที่มีวงและมีพันธะคู่ 1 พันธะ ดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นใกล้เคียงกับสารประกอบแอลคีนชนิดไม่เป็นวงดังตัวอย่างในตารางที่ 2.10 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบระหว่าง

แอลคีนที่มีสูตรโครงสร้างเป็นวงและไม่เป็นวง

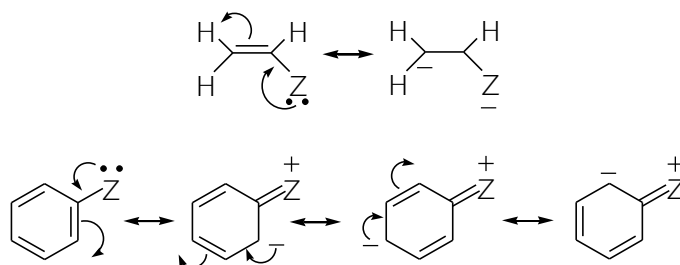
ตารางที่ 2.10 แสดงการเปรียบเทียบ $\lambda_{\max}$ ของสารประกอบแอลคีนเป็นวงที่มีพันธะคู่ 1 พันธะ

สารประกอบ	สูตรโครงสร้าง	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
Trans-3-hexene		183	10,000
Cyclohexen		181	7,000

ที่มา. จาก *สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์* (น. 47), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

7. หมู่ฟังก์ชันที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระ

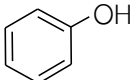
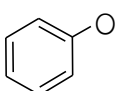
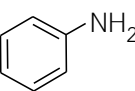
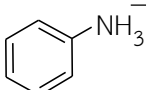
หมู่ที่มีอะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระจัดเป็น “ออกโซโครม” (auxochrome) ซึ่งทำให้การดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์เดิมมีความยาวคลื่นสูงกว่าเดิม เมื่ออะตอมที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระต่อกับพันธะไพอจะเกิดการคอนจูเกชันขึ้น ซึ่งแสดงโครงสร้างเรโซแนนซ์ได้ดังภาพที่ 2.9 และแสดงตัวอย่างค่าการดูดกลืนแสงของสารอะโรมาติกที่มีหมู่แทนที่ที่เพิ่มคอนจูเกชันดังตารางที่ 2.11



ภาพที่ 2.9 แสดงโครงสร้างเรโซแนนซ์ที่เกิดการคอนจูเกชัน

ที่มา. จาก *เคมี 4* (น. 534), พินิติ รตะนานุกูลและคนอื่นๆ, 2555.

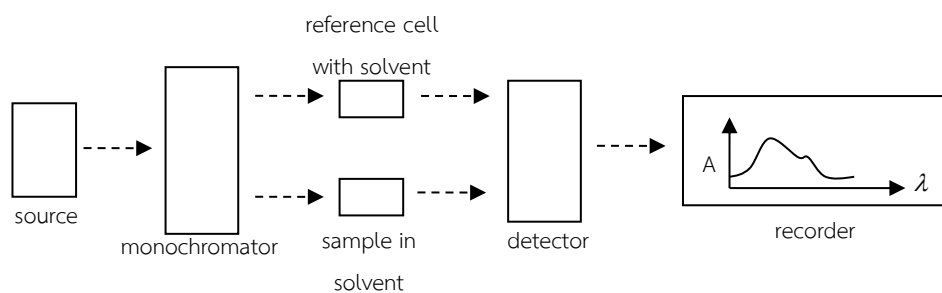
ตารางที่ 2.11 แสดงตัวอย่างค่าการดูดกลืนแสงของสารอะโรมาติกที่มีหมู่แทนที่

หมู่แทนที่	สูตรโครงสร้าง	$\lambda_{\max}$ (nm)
-		255
OH		270
O ⁻		287
NH ₂		280
NH ₃ ⁺		254

ที่มา. ดัดแปลงมาจาก เคมี 4 (น. 534), ฟินิตี ระตะนาคูกุลและคนอื่นๆ, 2555.

2.3.5 เครื่องยววิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

ยววิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ส่วนใหญ่ใช้วัดในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร โดยช่วงความยาวคลื่น 200-330 นาโนเมตร เป็นช่วงของยูวี และช่วง 330-700 นาโนเมตร เป็นช่วงวิสิเบิลหรือช่วงของแสงที่ตามองเห็น องค์ประกอบส่วนใหญ่ของเครื่องยววิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์คล้ายกัน คือ ประกอบด้วย 5 ส่วนใหญ่ ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง (source) ตัวกำเนิดแสงเอกรงค์.....(monochromator) เซลล์บรรจุตัวทำละลาย (reference cell) และสารตัวอย่าง (sample cell) เครื่องตรวจวัดและเครื่องบันทึกผล สำหรับยววิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ที่นิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นชนิดลำแสงคู่ ดังแผนภาพในภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 แสดงแผนภาพของเครื่องยววิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 28), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

1. แหล่งกำเนิดแสง

แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์มีให้เลือกหลากหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้ คือ หลอดทังสเตน (tungsten lamp) ให้รังสีในช่วงวิสิเบิล และหลอดดิวเทอเรียม (deuterium lamp) ให้รังสีในช่วงยูวี

2. ตัวทำแสงเอกรงค์

รังสีที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสง เป็นลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องผ่านเข้าไปในอุปกรณ์ที่เป็นตัวทำแสงเอกรงค์ ลำรังสีที่ผ่านออกมาเป็นรังสีความยาวคลื่นเดียว

3. เซลล์บรรจุสาร

สารที่นำมาวิเคราะห์โดยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ที่มีสถานะเป็นแก๊สจะมีภาชนะใส่เฉพาะ ส่วนสารละลายใช้บรรจุในเซลล์หนา 1 เซนติเมตร ถ้าใช้วัดในช่วงยูวีกล์เซลล์ต้องทำจากควอตซ์ แต่ถ้าใช้วัดในช่วงวิสิเบิลสามารถใช้เซลล์ที่ทำจากแก้วได้ เพราะแก้วดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีแต่ไม่ดูดกลืนรังสีในช่วงวิสิเบิล ส่วนเซลล์ที่ทำจากซิลิกาใช้กับช่วงยูวีไกล

การเตรียมสารละลายที่ใช้วัดในเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ ต้องเลือกตัวทำละลายที่มีความบริสุทธิ์ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง และไม่ดูดกลืนรังสีในช่วงที่สารตัวอย่างดูดกลืน สำหรับตัวทำละลายที่นิยมใช้แสดงในตารางที่ 2.12

ตารางที่ 2.12 แสดงช่วงความยาวคลื่นมากที่สุดที่ตัวทำละลายแต่ละชนิดสามารถดูดกลืนรังสีได้

ตัวทำละลาย	ความยาวคลื่นมากที่สุดที่ตัวทำละลายดูดกลืนรังสีได้ (nm)
Cyclohexane	195
Dioxane	215
Ethanol	200
Iso-octane	198
Methanol	200
Water	198
n-haxane	190
CCl ₃	257

CHCl_3 230

CH_2Cl_2 220

ที่มา. จาก สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์ (น. 29), เย็นหทัย แนนหนา, 2549.

สำหรับน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายมีขั้วนิยมใช้กับสารอินทรีย์ แต่ไม่นิยมใช้กับสารอินทรีย์ตัวทำละลายสำหรับสารอินทรีย์ที่นิยมใช้ คือ ไฮโดรคาร์บอน เอทานอลร้อยละ 95 ไอโซออกเทนและสารละลายที่ใช้วัดต้องมีความเข้มข้นน้อยกว่าร้อยละ 0.1

4. เครื่องตรวจวัด

สำหรับเครื่องตรวจวัดเมื่อลำรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวซึ่งแยกออกเป็นสองทาง ทางแรกผ่านสารตัวอย่างส่วนทางที่สองผ่านตัวทำละลาย หลังจากนั้นรังสีทั้งสองจึงไปตกกระทบเครื่องตรวจวัดรังสี ซึ่งมีหลายแบบ เช่น เซลล์โฟโตโวลตาอิก หลอดโฟโตและหลอด โฟโตมัลติพลายเออร์ โดยเครื่อง ตรวจหารังสีจะมีอุปกรณ์เปลี่ยนพลังงานรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นเครื่องตรวจวัดจะทำการเปรียบเทียบความเข้มของแสง ที่ผ่านตัวทำละลายกับความเข้มของแสงที่ผ่านสารตัวอย่าง แล้วจึงส่งสัญญาณต่อไปยังเครื่องวัดผล

5. เครื่องบันทึกผล

สัญญาณที่ได้จากเครื่องตรวจวัดจะถูกบันทึกออกมาเป็นตัวเลขหรือเป็นกราฟแล้วแต่ชนิดของเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ ถ้าเป็นกราฟเรียกว่ายูวีวิสิเบิลสเปกตรัมโดยมีแกนตั้งเป็นค่าแอมพลิจูด-แบนด์ (A) ค่าเปอร์เซ็นต์ความส่งผ่าน (%T) ค่าโมลาร์แอมพลิจูด (ε) หรือค่า log ε ส่วนแกนนอนเป็นค่าความยาวคลื่น λ หรือ ν

จากที่กล่าวมาข้างต้นหลักการทำงานของเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์อาศัยองค์ประกอบที่สำคัญหลัก 5 อย่าง คือ แหล่งกำเนิดแสง (source) ตัวกำเนิดแสงเอกกรงค์ (monochromator) เซลล์บรรจุตัวทำละลาย (reference cell) และสารตัวอย่าง (sample cell) เครื่องตรวจวัดและเครื่องบันทึกผล ซึ่งในปัจจุบันมีเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์หลายรุ่นหลายยี่ห้อด้วยกัน เช่น รุ่น PG Instruments T80 และ Jenway 6315 ดังที่แสดงในภาพที่ 2.11 เป็นต้น



ก.

ข.

ภาพที่ 2.11 แสดงเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์

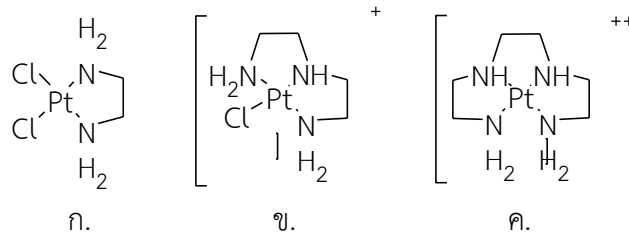
ก. รุ่น PG Instruments T80

๒. รุ่น Jenway 6315

ที่มา. จาก <http://www.oasisscientific.com/>, 2558.

2.5 สารประกอบเชิงซ้อนโลหะหนักกับโครโมจีนิครีเอเจนต์

สุกจิตรา ยังมี (2549: น. 1-18) กล่าวว่า สารประกอบเชิงซ้อนโลหะหนักกับโครโมจีนีครี
 เอเจนต์ หรือ สารประกอบโคออดิเนชัน (Coordination compounds) คือ สารประกอบที่มีไอออน
 หรือโมเลกุล (กลุ่มของอะตอม) จำนวนหนึ่งเรียกว่า ลิแกนด์ (ligand) ยึดหรือโคออร์ดิเนต
 ล้อมรอบโลหะอะตอมกลาง โดยแต่ละลิแกนด์จะให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ ดังนั้นพันธะระหว่าง
 โลหะกับลิแกนด์ ($M \leftarrow :L$) ที่เกิดขึ้นจึงเรียกว่า พันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์
 (Coordinatecovalent bond) โดยลิแกนด์จะมีตำแหน่งที่ใช้โคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลาง ซึ่ง
 เป็นอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ (donor atom) ลิแกนด์ที่ใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนตเพียง
 หนึ่งตำแหน่ง ในการเกิดพันธะโลหะเรียกว่า มอนอดেন্টาตลิแกนด์ แต่ถ้าลิแกนด์นั้น
 โคออร์ดิเนตกับอะตอมกลางโดยใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนตซึ่งเป็นอะตอมมากกว่าหนึ่งอะตอม
 เรียกว่า มัลติเดนเตตลิแกนด์ หรือพอลิเดนเตตลิแกนด์ ส่วนจำนวนของโคออร์- ดิเนตในหนึ่งลิ
 แกนด์นั้น ถ้ามี 2,3 และ 4 ตำแหน่ง เรียกว่า ไดเดนเตต ไตรเดนเตตและเตตระเดนเตต
 ตามลำดับ ดังตัวอย่างที่แสดงในภาพที่ 2.12 มัลติเดนเตตลิแกนด์ซึ่งใช้ดอร์เนอร์อะตอมมากกว่า
 หนึ่งอะตอมโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมเดี่ยว เรียกว่า คีเลตติงลิแกนด์ (chelating ligand) และ
 สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่เกิดขึ้นเรียกว่า คีเลต (chelates)

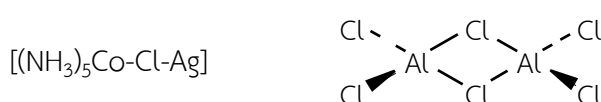


ภาพที่ 2.12 แสดงการคี่เลตแบบบ ก. ๓เดเดนเทต ข. ๓ไตรเดนเทตและ ค. เตตระเดนเทต

ที่มา. ดัดแปลงมาจาก เคมีโคออร์ดิเนชัน (น. 1-2), สจิตรา ยังมี, 2549.

มอนอเดนเททลิแกนด์หรือมัลติเดนเททลิแกนด์ ที่ยึดกับโลหะอะตอมกลางมากกว่าหนึ่งอะตอม ในขณะเดียวกัน เรียกว่า บริดจิงลิแกนด์ (bridging ligand) ดังแสดงในภาพที่ 2.13 ซึ่งถือว่าเป็นลิแกนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะอะตอมกลางเข้าด้วยกันกลายเป็นเขตโคออร์ดิเนชันที่มีโลหะอะตอมกลางมากกว่าหนึ่งอะตอม โดยถ้าจำนวนโลหะอะตอมกลางที่ถูกยึดอยู่ในเขตโค-ออร์ดิเนชันหนึ่งด้วยบริดจิงลิแกนด์ หรือด้วยพันธะระหว่างโลหะกับโลหะ (metal-metal bond) เท่ากับ 2, 3 และ 4 อะตอม จะเรียก ไดนิวเคลียร์ ไตรนิวเคลียร์และเตตระนิวเคลียร์ ตามลำดับ และเรียกสารประกอบโคออร์ดิเนชันเหล่านี้ว่า สารประกอบพอลินิวเคลียร์

หรือสารประกอบพอลิเมทัลลิก ส่วนจำนวนอะตอมหรืออะตอมจากหนึ่งลิแกนด์ที่ยึดอยู่กับโลหะอะตอมกลางเดียวกันเรียกว่า เดนติซิตี (denticity)



ภาพที่ 2.13 แสดงตัวอย่างของบริติจลิแกนด์

ที่มา. ดัดแปลงมาจาก เคมีโคออร์ดิเนชัน (น. 2), สุจิตรา ยังมี, 2549.

ส่วนจำนวนอะตอมหรืออะตอมหรือจำนวนของตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่เกิดพันธะล้อมรอบโลหะอะตอมกลางเรียกว่า เลขโคออร์ดิเนชัน ซึ่งมีค่าเท่ากับจำนวนพันธะซิกมาระหว่างลิแกนด์กับโลหะ ถึงแม้บางลิแกนด์ เช่น CN^- , CO , N_2 และ $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ อาจเกี่ยวข้องกับพันธะซิกมาและพันธะไพ แต่พันธะไพไม่นำมาพิจารณา

จากข้อมูลข้างต้นเขตโคออร์ดิเนชันจะประกอบด้วยประจุบวกที่ยึดอยู่กับลิแกนด์ซึ่งมีประจุลบด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ และยึดกับโมเลกุลของตัวทำละลายด้วยแรงยึดเหนี่ยวแบบอ่อนๆ โดยที่

ลิแกนด์ภายในเขตโคออร์ดิเนชันไม่ถูกแทนที่ด้วยสปีชีส์อื่นๆ จึงสามารถระบุเลขโคออร์ดิเนชันของโลหะอะตอมกลางโดยพิจารณาจากองค์ประกอบของสารที่เป็นของแข็งได้เสมอไป เช่น $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เมื่อศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าประกอบด้วยเขตโคออร์ดิเนชันของ $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]$ ซึ่งเป็นกลางและโมเลกุลของ H_2O ที่ไม่ได้โคออร์ดิเนตกับโลหะ 2 โมเลกุล ซึ่งเป็นโมเลกุลของตัวทำละลายในแลตทิซที่แทรกอยู่ โดยทั่วไปทั้งจำนวนและชนิดของลิแกนด์จะเป็นปัจจัยที่ทำให้สารประกอบโคออร์ดิเนชันมีโครงสร้างและรูปร่างทางเรขาคณิตได้หลายแบบ ทำให้มีสีและสมบัติความเป็นแม่เหล็กแตกต่างกันไป เช่น สารประกอบโคออร์ดิเนชัน $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ จะไม่มีสี $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ มีสีน้ำเงินเข้ม และ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ มีสีแดงเข้ม เป็นต้น

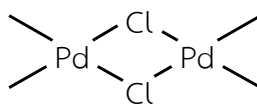
2.6 ลิแกนด์

ลิแกนด์ (ligands) คือ ไอออนหรือโมเลกุลที่ยึดอยู่กับโลหะอะตอมกลาง ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอนในการสร้างพันธะกับโลหะหรืออะตอมกลาง ซึ่งโดยทั่วไปลิแกนด์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

2.6.1 มอนอดেন্টลิแกนด์

มอนอดेंटลิแกนด์ (monodentate ligands) เป็นลิแกนด์ที่ใช้อะตอมเพียงอะตอมเดียวเท่านั้นในการโคออร์ดิเนตหรือสร้างพันธะกับอะตอมกลาง เช่น ไอออนอะตอมเดี่ยว ได้แก่ Cl^- , Br^- , และ I^- นอกจากนี้ไอออนที่มีหลายอะตอมที่จัดเป็นมอนอดेंट ได้แก่ SCN^- , CN^- , NO^- , H_2O , pyridine, RCOO^- , R_3N , R_3P , และ R_2SO เป็นต้น มอนอดेंटลิแกนด์อาจเกิดพันธะกับโลหะอะตอมกลาง 2 หรือ 3 อะตอมในขณะเดียวกันซึ่งจัดเป็นบริติจลิแกนด์หรือลิ

แกนด์สะพานชนิดหนึ่ง โดยลิแกนด์จะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะอะตอมกลาง ตัวอย่างของมอนอเดนเทตลิแกนด์ชนิดที่เป็นลิแกนด์สะพาน ดังตัวอย่างภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 แสดงตัวอย่างของมอนอเดนเทตลิแกนด์ชนิดที่เป็นลิแกนด์สะพาน
ที่มา. ดัดแปลงมาจาก เคมีโคออร์ดิเนชัน (น. 13), สัจจิรา ยังมี, 2549.

มอนอเดนเทตลิแกนด์อีกชนิดหนึ่งคือ แอมบิเดนเทตลิแกนด์ เป็นลิแกนด์ที่มีตำแหน่งโคออร์ดิเนตที่สามารถสร้างพันธะกับโลหะอะตอมกลางได้มากกว่าหนึ่งตำแหน่ง แต่จะโคออร์ดิเนตกับโลหะได้เพียงตำแหน่งเดียวเท่านั้น ณ สภาวะหนึ่งที่เหมาะสม จึงจัดเป็นลิแกนด์แบบมอนอเดนเทต โดยจะโคออร์ดิเนตแบบใดแบบหนึ่งเท่านั้น ตัวอย่างเช่น ไอออน NCS^- ซึ่งสามารถยึดกับ Cr(III) โดยผ่านอะตอมของ N (hard atom) เกิดเป็นสารประกอบ isothiocyanato หรือผ่านอะตอม S (softer atom) เกิดเป็นสารประกอบ thiocyanato ตัวอย่างของสารประกอบแอมบิเดนเทตลิแกนด์ แสดงไว้ในตารางที่ 2.14

ตารางที่ 2.14 แสดงตัวอย่างของแอมบิเดนเทตลิแกนด์

ลิแกนด์	สารประกอบ	ชื่อเรียก
OCN^-	M-OCN	cyanoto
	M-NCO	iso cyanoto
CN^-	M-CN	cyano
	M-NC	isocyano
SO_3^{2-}	M-SO ₃	sulfito
	M-OSO ₂	isosulfito

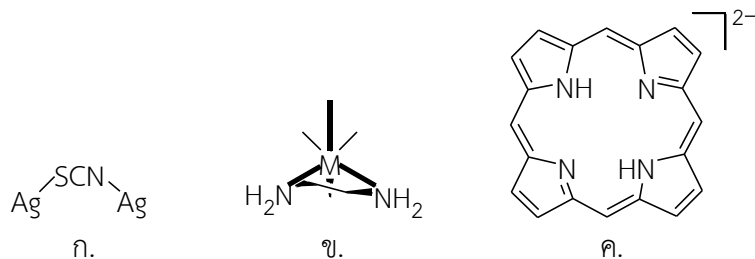
ที่มา. ดัดแปลงมาจาก เคมีโคออร์ดิเนชัน (น. 14), สัจจิรา ยังมี, 2549.

2.6.2 พอลิเดนเทตหรือมัลติเดนเทตลิแกนด์

พอลิเดนเทตเป็นลิแกนด์ที่ใช้ดอร์เนอร์อะตอมมากกว่า 1 อะตอมในการโคออร์ดิเนตกับโลหะอะตอมกลางและถ้าลิแกนด์หนึ่งมีจำนวนดอนอร์อะตอม 2 อะตอมโคออร์ดิเนตกับโลหะ จะเรียกว่า ไดเดนเทตลิแกนด์ (didentate ligand) ถ้ามี 3, 4, 5 และ 6 อะตอมเรียกว่า ไตรเดนเทต เตตระเดน-เทต เพนตะเดนเทตและเฮกซะเดนเทตลิแกนด์ตามลำดับ พอลิเดนเทตลิแกนด์อาจทำหน้าที่เป็น

ลิแกนด์สะพานเชื่อมระหว่างโลหะอะตอมกลาง ถ้าเชื่อมโลหะสองอะตอมเข้าด้วยกันโดยใช้ตำแหน่งโคออร์ดิเนตสองตำแหน่งต่อหนึ่งลิแกนด์ เรียกรูปแบบการโคออร์ดิเนตแบบนี้ว่า ไดเดนเทตบริดจิง(didentate bridging) ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 2.15 ก. คีเลตติงลิแกนด์ (chelating ligand) จัด เป็นพอลิเดนเทตลิแกนด์ชนิดหนึ่งที่ลิแกนด์มีจำนวนดอร์เนอร์อะตอม 2 อะตอมหรือมากกว่า สร้างพันธะพร้อมๆ กันกับอะตอมกลางเพียง 1 อะตอม กรณีลิแกนด์มีดอร์เนอร์อะตอม 2 อะตอมโคออร์ดิเนตกับโลหะ 1 อะตอม เรียกรูปแบบการโคออร์ดิเนตแบบนี้ว่า ไดเดนเทตคีเลตติง (didentate chelating) พอลิเดนเทตลิแกนด์มักจะคีเลตกับโลหะในลักษณะที่ก่อให้เกิดวงแหวน (รวมอะตอมของโลหะด้วย) ซึ่งสารประกอบที่ได้จะเรียกว่า สารคีเลต ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 2.15 ข.

แมโครไซคลิกลิแกนด์ (macrocyclic ligand) จัดเป็นพอลิเดนเทตลิแกนด์แบบวงแหวนขนาดใหญ่ที่มีดอร์เนอร์อะตอมหลายอะตอม ตัวอย่างเช่น วงแหวนพอร์ฟิริน ซึ่งเกิดจากการคีเลตกับ Fe ที่ตำแหน่ง O (oxygen binding site) ดังแสดงในภาพที่ 2.15 ค.



ภาพที่ 2.15 แสดงตัวอย่างโครงสร้างของ ก. ไดเดนเทตบริดจิง ข. ไดเดนเทตคีเลตติง และ ค. วงแหวนพอร์ฟิริน

ที่มา. ดัดแปลงมาจาก เคมีโคออร์ดิเนชัน (น. 15-16), สุจิตรา ยังมี, 2549.

จากชนิดของลิแกนด์ทั้งสองชนิดข้างต้นยังมีตัวอย่างของลิแกนด์อย่างง่ายบางชนิดที่พบในสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโลหะแทรนซิชันและธาตุกลุ่มหลัก ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 2.15 ลิแกนด์ ดังกล่าวเป็นตัวอย่างของลิแกนด์ต้นฉบับที่มีการศึกษากันมาเกือบศตวรรษและยังมีลิแกนด์อย่างง่ายอื่นๆ ที่พบได้โดยทั่วไปที่ไม่ใช่ลิแกนด์ต้นฉบับ เช่น ออร์แกนออสฟีน (organophosphines) เป็นต้น

ปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ได้ทำการศึกษาที่เน้นลิแกนด์ที่มีดอร์เนอร์อะตอมหลายอะตอมโดยเฉพาะอย่างยิ่งออกซิเจนและไนโตรเจนที่ต่ออยู่กับส่วนที่เป็นอะตอมของคาร์บอน โคออร์ดิเนชันที่มีลิแกนด์เป็นคีเลตลิแกนด์จะมีความเสถียรมากกว่ากรณีของมอนอเทตลิแกนด์ เมื่อแต่ละมอนอเทตลิแกนด์มีดอร์เนอร์อะตอมชนิดเดียวกันกับดอร์เนอร์อะตอมของคีเลตลิแกนด์นั้น จะเรียกว่า ผลของคีเลต (chelate effect) ทำให้มีการจัดจำพวกของสารประกอบโคออร์ดิเนชันออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ว่องไวหรือไม่คงตัว (labile) และประเภทเฉื่อยหรือคงตัว (inert) ประเภทแรกพบในสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโลหะกลุ่มหลักและโลหะแทรนซิชันหลายชนิด ซึ่งลิแกนด์จะถูกแทนที่ได้อย่างสมบูรณ์ ส่วน

ประเภทที่ 2 นั้นการแทนที่ของลิแกนด์จะเกิดได้ช้า เช่น สารประกอบโคออร์ดิเนชันของ Cr(III) และ Co(III) ดังนั้นผลของคีเลตจึงเป็นปรากฏการณ์ที่ไปเพิ่มความคงตัวของสารประกอบให้ ความว่องไวน้อยลงในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.15 แสดงตัวอย่างของลิแกนด์ที่ค้นพบอย่างง่ายบางชนิด

	ลิแกนด์	ชื่อ
ดอเนอร์อะตอมจากหมู่ 17 (7B) ในตารางธาตุ	F^-	fluoro
	Cl^-	chloro
	Br^-	bromo
	I^-	iodo
ดอเนอร์อะตอมจากหมู่ 16 (6B) ในตารางธาตุ	O^{2-}	oxo
	OH^-	hydroxo
	O_2^{2-}	peroxo
	CO_3^{2-}	cabonoto
	$CH_3CO_2^-$	acetate
	ONO^-	nitrito
	SCN^-	thiocyanato (สร้างพันธะผ่าน S)
	SO_4^{2-}	sulfato
	SO_3^{2-}	sulfito
	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
	NO_3^-	nitrato
	CH_3S^-	methylthio
	H_2O	aqua
	CH_3OH	methanol
	$(NH_2)_2CS$	thiourea
	$(C_2H_5)_2O$	diethylether
ดอเนอร์อะตอมจากหมู่ 15 (5B) ในตารางธาตุ	CN^-	isocyano (สร้างพันธะผ่าน N)
	OCN^-	isocyanato (สร้างพันธะผ่าน N)
	SCN^-	isothiocyanato (สร้างพันธะผ่าน N)
	NO_2^-	nitro
	N_3^-	azido
	NH_3	ammine
	CH_3NH_2	methylamine
	$N(CH_3)_3$	trimethylamine
	C_6H_5N	pyridine (py)

ที่มา. จาก เคมีโคออร์ดิเนชัน (น. 18), สัจจิตรา ยังมี, 2549.

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

C. O. B. Okoye และคนอื่นๆ (2555: น. 99-102) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการหาปริมาณโลหะหนักตะกั่ว สารหนู แคดเมียมปรอทและนิกเกิล ด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทริกโดยใช้ไซยานิดีนเป็นโครโมจีนิครีเอเจนต์ เขาได้ทำการทดลองโดยการนำสารสกัดไซยานิดีนจากดอกกระเจี๊ยบ มาจับกับโลหะหนักและพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ Pb(II), As(II), Cd(II), Hg(II) และ Ni(II) มีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 389.6, 360.0, 357.8, 396.3 และ 401.0 nm ตามลำดับ ผลที่ได้ดังกล่าวจึงแสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนมีการขยับเมื่อเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงของไซยานิดีน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 283.2 nm และเขาได้ทำการศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายต่อค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนพบว่าที่ pH = 5 เป็น pH ที่เหมาะสมที่สุด จากกราฟมาตรฐานความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อนที่ยอมรับได้อยู่ในช่วง 0.1 ถึง 5.0 ppm ดังนั้นวิธีการดังกล่าวจึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะหนักได้

สุพรรณิการ์ บุญจาเนียรและอภิญญา นวคุณ (2557: น. 283-288) ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดโครเมียม (VI) จากตัวอย่างดินโดยใช้เทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลายแบบอัลตราโซนิก 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาไฮไดรด์ใช้เป็นลิแกนด์เพื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโครเมียม ที่สกัดได้และใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี เพื่อตรวจวัดสารประกอบเชิงซ้อนนี้ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร บัณฑิตในการสกัดที่ศึกษาได้แก่ ชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิ เวลา ปริมาตรตัวทำละลาย น้ำหนักดิน และความเข้มข้นของเกลือโซเดียมคลอไรด์ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมพบว่าความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 0.05-2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.9980 ขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการตรวจ วัดการวิเคราะห์ปริมาณมีค่า 0.6 และ 1.8 ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ความเที่ยงของวิธีการสกัดนี้มีค่า %RSD เท่ากับ 2.72 - 4.99% (n=6)

Ali Reza Fakharia, Afshin Rajabi Khorramia และ Hossein Naeimib (2548: น. 813-817) ได้ทำการศึกษาหาปริมาณโลหะนิกเกิลด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์โดยใช้ *N,N'*-bis(3-methylsalicylidene)-*ortho*-phenylene diamine (MSOPD) เป็นโครโมจีนิครีเอเจนต์ จากการ ศึกษาพบว่าที่ค่า pH เท่ากับ 8 MSOPD สามารถทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนิกเกิลได้ที่อุณหภูมิ ห้องในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยความเข้มข้นของ MSOPD ที่ทำให้สังเกตค่าการดูดกลืนแสงได้ชัดอยู่ที่ 9.5×10^4 l mol⁻¹ cm⁻¹ ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับ 430 นาโนเมตร และเมื่อทำการหาปริมาณของโลหะนิกเกิลในช่วงความเข้มข้น $0-1.0 \times 10^{-5}$ M ตามกฎของเบียร์ พบว่าความเข้มข้นสูงสุดของโลหะนิกเกิลที่สามารถตรวจสอบได้อยู่ที่ 1.36×10^{-8} M และที่ช่วงความเข้มข้นของโลหะนิกเกิลเท่ากับ 3.41×10^{-6} M ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ยอมรับได้เท่ากับ 1.3% (n=10) การหาปริมาณโลหะนิกเกิลด้วยวิธีนี้ จึงสามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบโลหะนิกเกิลที่ตกค้างในอาหารได้

Zhang Hua และคนอื่นๆ (2551: น. 1470-1474) ได้พัฒนาวิธีการหาปริมาณเซฟฟาดีน โดยใช้โซเดียมไนโตรพรัซไซด์เป็นโครโมจีนรีเอเจนต์ ซึ่งจากการทดลองพบว่า Russety เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเซฟฟาดีน กับโซเดียมไนโตรพรัซไซด์ในสารละลายอย่างง่าย ซึ่ง Russety มีค่าการดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่น ($\lambda_{\max}$) 550 นาโนเมตร

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยเรื่องการสกัดโลหะหนักจากสียเคลือบบนเซรามิกด้วยเฟสของแข็งไอออนพอลิเมอร์ลอกแบบ ได้ทำการทดลองและวิจัยแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ การสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนเป็นเฟสของแข็งในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง และการประยุกต์ใช้ในการสกัดโลหะหนักจากสียเคลือบบนเซรามิก โดยมีวิธีการดำเนินการวิจัย ดังนี้

3.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออน

ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนของโลหะหนักจำนวน 3 ชนิด ได้แก่ เหล็ก (Fe) ตะกั่ว (Pb) และทองแดง (Cu) การสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบของเหล็ก (Fe-IIP) สังเคราะห์ได้โดยขั้นแรกนำสารต้นแบบของเหล็กคือไอออน (II) ซัลเฟต (iron(II)sulfate; FeSO_4) 1 มิลลิโมล (mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและน้ำ (methanol : H_2O , 4:1 v/v) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เขย่าให้สารต้นแบบละลาย เติมมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน (4-ไวนิลไพรีดีน (4-vinylpyridine; 4Vp) หรือ แอคริลาไมด์ acrylamide (ACM)) จำนวน 4 มิลลิโมล เขย่าให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติมสารเชื่อมขวาง (เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (ethyleneglycol dimethacrylate; EDMA) หรือ ไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene; DVB)) จำนวน 20 มิลลิโมล และตัวเริ่มปฏิกิริยา เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) จำนวน 0.25 มิลลิโมล เขย่าให้เข้ากันและนำไปผ่านแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 20 นาที และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง เมื่อได้พอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งสีขาวแล้ว ทำการล้างพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายผสมเมทานอลและน้ำ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และนำไปกำจัดสารต้นแบบต่อด้วยวิธีการซอกซ์เลต (soxhlet extraction) ด้วยกรดแอสติค:เมทานอล (9:1 โดยปริมาตร) จนกว่าสารต้นแบบจะหมด เมื่อกำจัดสารต้นแบบแล้ว ทำการล้างพอลิเมอร์ลอกแบบด้วยน้ำกลั่นจน pH ของน้ำล้างเป็นกลาง จากนั้นจึงตามด้วยการล้างด้วยเมทานอล และแอซิโตนตามลำดับ นำเข้าตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน และนำเก็บใส่ไว้ในโถดูดความชื้น ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไม่ลอกแบบโดยสังเคราะห์เหมือนพอลิเมอร์ลอกแบบทุกประการแต่ไม่ใส่สารต้นแบบลงไปในกระบวนการสังเคราะห์ โดยสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบของทองแดงและตะกั่วได้ตามวิธีการข้างต้นทุกประการ แต่เปลี่ยนสารต้นแบบเป็นคอปเปอร์(II)ซัลเฟตและเลด(II)ซัลเฟต พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยด้วยเครื่องมือฟูรีเยร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

3.2 การหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน

ทำการหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนโดยทดสอบการจับกับสารต้นแบบ (Binding study) โดยได้ทำการสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สูงที่สุด โดยทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบ (binding media) เวลา ความเข้มข้น ความจำเพาะเจาะจง และการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยทำการทดลองโดยนำพอลิเมอร์ปริมาณ 5 มิลลิกรัมต่อสารละลายโลหะชนิดต่าง ๆ ที่เป็นต้นแบบในพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 10 พีพีเอ็ม ปริมาตร 1 มิลลิลิตร โดยเครื่องเขย่า จากนั้นทำการหาปริมาณของโลหะที่คงเหลืออยู่ในสารละลายใส (supernatant) ด้วยวิธีที่เหมาะสม โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ เพื่อนำค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของโลหะที่คงเหลือในสารละลายมาคำนวณหาร้อยละการจับกับสารต้นแบบ (%Bound) (สมการที่ 1) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพ โดยทำการทดลองกับพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ เพื่อคำนวณหาร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ และนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การลอกแบบ (imprinting factor, ∞) (สมการที่ 2) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ลอกแบบต่อพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบเพื่อป้องกันความจำเพาะเจาะจงต่อสารต้นแบบของพอลิเมอร์ลอกแบบ ผลการทดลองมีดังนี้

$$\%Bound = \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

โดย Q_0 = ความเข้มข้นของสารต้นแบบก่อนการจับกับพอลิเมอร์

Q = ความเข้มข้นของสารต้นแบบที่เหลือในสารละลายหลังจับกับพอลิเมอร์

$$\infty = \frac{\%Bound_{MIP}}{\%Bound_{NIP}} \quad (2)$$

โดย $\%Bound_{MIP}$ = ร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ลอกแบบ

$\%Bound_{NIP}$ = ร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ

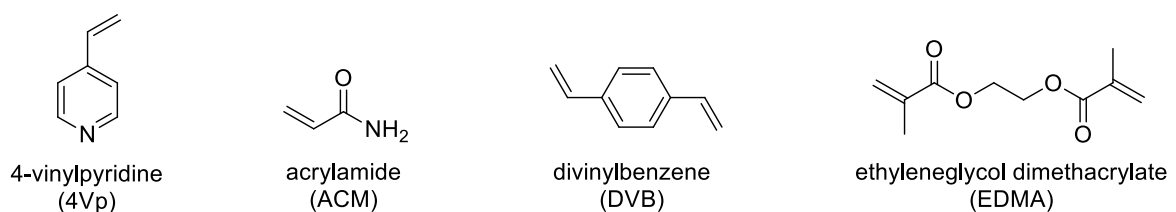
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

งานวิจัยเรื่องการสกัดโลหะหนักจากสียเคลือบบนเซรามิกด้วยเฟสของแข็งไอออนพอลิเมอร์ลอกแบบ ได้ทำการทดลองและวิจัยแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนใหญ่ ๆ คือ การสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนเป็นเฟสของแข็งในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง และการประยุกต์ใช้ในการสกัดโลหะหนักจากสียเคลือบบนเซรามิก โดยมีผลการวิจัย ดังนี้

4.1 การสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน

ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนของโลหะหนักจำนวน 3 ชนิด ได้แก่ เหล็ก (Fe) ตะกั่ว (Pb) และทองแดง (Cu) สังเคราะห์โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบตกตะกอน (precipitation polymerization) ในตัวทำละลายผสมระหว่างเมทานอลและน้ำ (methanol : H₂O, 4:1 v/v) โดยเลือกใช้ 4-ไวนิลไพรีดีน (4-vinylpyridine; 4Vp) และ แอคริลาไมด์ acrylamide (ACM) เป็นมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน และใช้เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลท (ethyleneglycol dimethacrylate; EDMA) และ ไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene; DVB) เป็นครอสลิงก์ โดยมีเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา (ภาพที่ 4.1) ทำการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโมลระหว่างสารต้นแบบ (โลหะ) ต่อมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน ต่อ ครอสลิงก์ ต่อ ตัวเริ่มปฏิกิริยา เท่ากับ 1: 4: 20 มิลลิโมล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นอกจากนั้นยังทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ (non imprinted polymer; NIP) สังเคราะห์โดยใช้วิธีการเช่นเดียวกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออน แต่ไม่เติมสารต้นแบบในการสังเคราะห์ จะทำให้ได้พอลิเมอร์ไม่ลอกแบบที่มีองค์ประกอบของมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชันและครอสลิงก์ชนิดเดียวกับพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน เพื่อใช้ในการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้ โดยผลการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างของมอนอเมอร์และครอสลิงก์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบ

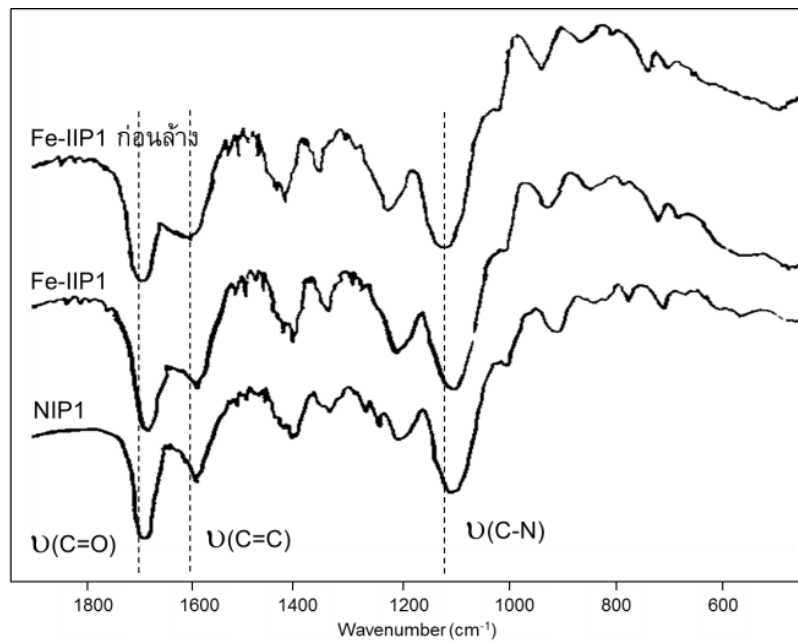
ผลการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออน (IIP) และพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ (NIP) ของโลหะหนักที่ต้องการศึกษา ได้แก่ เหล็ก ตะกั่ว และทองแดง โดยมีชนิดของมอนอเมอร์และครอสลิงก์ต่างกัน พบว่าเกิดพอลิเมอร์ทุกตัวที่สังเคราะห์โดยพอลิเมอร์ที่ได้ มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงของแข็งสีขาว ได้ร้อยละผลผลิตที่ได้อยู่ในช่วง 10-91% โดยเมื่อพิจารณาผลการสังเคราะห์จากตารางที่ 4.1 พบว่า พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนทุกชนิดที่สังเคราะห์มีร้อยละผลผลิตของพอลิเมอร์ต่ำกว่าที่ทำการสังเคราะห์โดยการจับคู่กันระหว่างมอนอเมอร์ชนิดแอคริลาไมด์ (ACM) กับครอสลิงก์ชนิดไดไวนิลเบนซีน (DVB) ให้ผลผลิตร้อยละของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้น้อยที่สุดในทุกชนิดของโลหะ อาจเป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างของมอนอเมอร์และครอสลิงก์ที่เมื่อเกิดเป็นร่างแหแล้วมีความแข็งแรงน้อยกว่าการจับคู่กับมอนอเมอร์หรือครอสลิงก์ชนิดอื่น หรือเกิดได้ยากกว่าชนิดอื่น เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นครอสลิงก์ จะทำให้ได้ร้อยละผลผลิตที่มากกว่า

จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนทั้ง 3 ชนิดด้วยเครื่องมือฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR) เพื่อทราบหมู่ฟังก์ชันบนพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้ รวมไปถึงการยืนยันการกำจัดสารต้นแบบออกจากพอลิเมอร์ลอกแบบ โดยสังเกตการเคลื่อนของแถบค่าการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบกับระหว่าง พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ก่อนล้างสารต้นแบบ พอลิเมอร์ลอกแบบไอออน และพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ ซึ่งพบว่าผลของ FT-IR แสดงแถบค่าการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันที่สัมพันธ์กับชนิดของมอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชัน และครอสลิงก์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยพอลิเมอร์ Fe-IIP1 ก่อนทำล้างสารต้นแบบ พบสัญญาณการสั่นของพันธะ $C=O$, $C=C$ และ $C-N$ ที่ความถี่ 1712 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} และ 1128 cm^{-1} ตามลำดับ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ Fe-IIP1 หลังการล้างสารต้นแบบออกจากพอลิเมอร์ และพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ (NIP) พบสัญญาณการสั่นของพันธะชนิดเดียวกัน แต่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าความถี่ของการสั่นของพันธะใกล้เคียงกันมาก และมีการเคลื่อนของแถบค่าการดูดกลืนแสงแบบฮิพโซโครมิก (hypsochromic shift) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารต้นแบบถูกกำจัดออกจากพอลิเมอร์ และได้พอลิเมอร์ลอกแบบไอออน ตัวอย่างผลการวิจัยของ Fe-IIP แสดงดังภาพที่ 4.2 จากนั้นทำการวิเคราะห์อัสฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) โดยวิเคราะห์รูปร่างลักษณะรวมไปถึงขนาดของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน ซึ่งพบว่า พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนของโลหะทั้ง 3 ชนิด มีขนาดเฉลี่ยน้อยกว่า 1 ไมโครเมตร และมีรูปร่างเกือบเป็นเม็ดกลม (semi-spherical bead) (ภาพที่ 4.3)

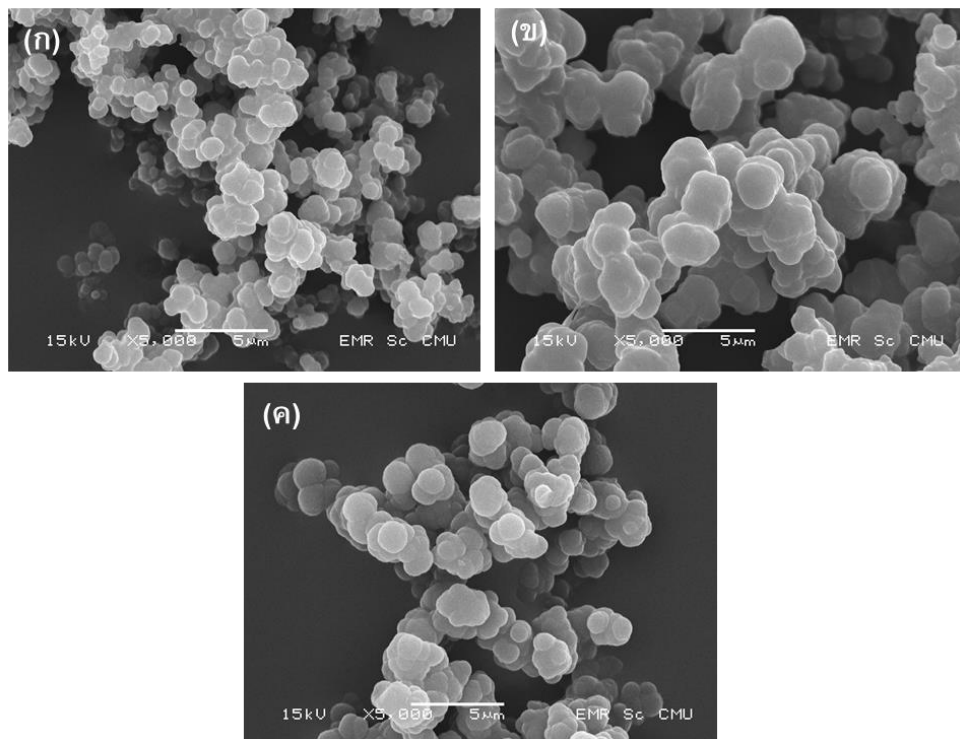
ตารางที่ 4.1 ผลการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนและพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ

M (1 mmol) monomer (4 mmol) crosslinker (20 mmol) benzoyl peroxide (0.25 mmol) → M-IIP MeOH : H₂O (4:1) 80 °C, 24 h						
ลำดับที่	ชนิดของพอลิเมอร์	สารต้นแบบ	มอนอเมอร์	ครอสลิงก์	ร้อยละผลผลิต	ลักษณะทางกายภาพ
1	Fe-IIP1	Fe ²⁺	4Vp	EDMA	74.3	ของแข็งสีขาว
2	Fe-IIP2	Fe ²⁺	ACM	EDMA	57.8	ของแข็งสีขาว
3	Fe-IIP3	Fe ²⁺	4Vp	DVB	33.8	ของแข็งสีขาว
4	Fe-IIP4	Fe ²⁺	ACM	DVB	11.3	ของแข็งสีขาว
5	Cu-IIP1	Cu ²⁺	4Vp	EDMA	68.6	ของแข็งสีขาว
6	Cu-IIP2	Cu ²⁺	ACM	EDMA	54.0	ของแข็งสีขาว
7	Cu-IIP3	Cu ²⁺	4Vp	DVB	19.2	ของแข็งสีขาว
8	Cu-IIP4	Cu ²⁺	ACM	DVB	10.4	ของแข็งสีขาว
9	Pb-IIP1	Pb ²⁺	4Vp	EDMA	27.0	ของแข็งสีขาว
10	Pb-IIP2	Pb ²⁺	ACM	EDMA	21.7	ของแข็งสีขาว
11	Pb-IIP3	Pb ²⁺	4Vp	DVB	29.4	ของแข็งสีขาว
12	Pb-IIP4	Pb ²⁺	ACM	DVB	20.6	ของแข็งสีขาว
13	NIP1	-	4Vp	EDMA	90.7	ของแข็งสีขาว
14	NIP2	-	ACM	EDMA	84.7	ของแข็งสีขาว
15	NIP3	-	4Vp	DVB	37.2	ของแข็งสีขาว
16	NIP4	-	ACM	DVB	53.2	ของแข็งสีขาว

M = metal, M-IIP = metal-IIP



ภาพที่ 4.2 FT-IR spectrum ของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน Fe-IIP1 และ NIP



ภาพที่ 4.3 ภาพ SEM ของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สังเคราะห์ได้
(ก) Fe-IIP1 (ข) Cu-IIP1 (ค) Pb-IIP1

4.2 การหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน

ทำการหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนโดยทดสอบการจับกับสารต้นแบบ (Binding study) โดยได้ทำการสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนที่สูงที่สุด โดยทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบ (binding media) เวลา ความเข้มข้น ความจำเพาะเจาะจง และการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยทำการทดลองโดยนำพอลิเมอร์ปริมาณ 5 มิลลิกรัมต่อสารละลายโลหะชนิดต่าง ๆ ที่เป็นต้นแบบในพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 10 พีพีเอ็ม ปริมาตร 1 มิลลิลิตร โดยเครื่องเขย่า จากนั้นทำการหาปริมาณของโลหะที่คงเหลืออยู่ในสารละลายใส (supernatant) ด้วยวิธีที่เหมาะสม โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ เพื่อนำค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของโลหะที่คงเหลือในสารละลายมาคำนวณหาร้อยละการจับกับสารต้นแบบ (%Bound) (สมการที่ 1) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพ โดยทำการทดลองกับพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ เพื่อคำนวณหาร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ และนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การลอกแบบ (imprinting factor, ∞) (สมการที่ 2) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ลอกแบบต่อพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบเพื่อป้องกันความจำเพาะเจาะจงต่อสารต้นแบบของพอลิเมอร์ลอกแบบ ผลการทดลองมีดังนี้

$$\%Bound = \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

โดย Q_0 = ความเข้มข้นของสารต้นแบบก่อนการจับกับพอลิเมอร์

Q = ความเข้มข้นของสารต้นแบบที่เหลือในสารละลายหลังจับกับพอลิเมอร์

$$\infty = \frac{\%Bound_{MIP}}{\%Bound_{NIP}} \quad (2)$$

โดย $\%Bound_{MIP}$ = ร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ลอกแบบ

$\%Bound_{NIP}$ = ร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ

4.2.1 การศึกษาตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบที่เหมาะสม

เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ลอกแบบไอออนในครั้งนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อนำไปดักจับไอออนที่สกัดได้จากสีเคลือบเซรามิกเหลือทิ้ง เพื่อเป็นแนวทางในการทำประโยชน์ด้านอื่น ๆ ดังนั้น การเลือกตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบ (binding media) จะเป็นตัวกลางที่เป็นกลาง และกรดชนิดต่าง ๆ เนื่องจากโลหะชนิดต่าง ๆ ดังกล่าวมีความสามารถในการละลายในกรดได้ดี ประกอบกับเพื่อการนำไปดักจับโลหะในสีเคลือบเซรามิกที่ต้องจำเป็นต้องใช้กรดในการสกัดออกจากสีเคลือบ โดยศึกษาตัวกลางที่มีผลต่อการจับกับสารต้นแบบ จำนวน 4 ชนิด ได้แก่ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH 7 (PB7) ที่ผสมสารลดแรงตึงผิว ทวิน 20 (Tween20 ความเข้มข้น 0.05%) 1% กรดซิตริก 1% กรดแอสซิติค

และ 1%กรดแอสคอร์บิก โดยมีผลการทดลองดังตารางที่ 4.2 และกราฟแสดงผลการทดลองแยกตามชนิดของโลหะต้นแบบดังภาพที่ 4.3 ถึง 4.5

จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ลอกแบบทุกชนิดสามารถจับกับสารต้นแบบได้ โดยมีร้อยละการจับกับสารต้นแบบ (%Bound) อยู่ในช่วง 44.25 – 88.27 โดยพอลิเมอร์ลอกแบบที่มี %Bound สูงที่สุดคือ Fe-IIP1 ที่จับกับสารต้นแบบในตัวอย่างที่เป็นฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 และพอลิเมอร์ลอกแบบที่มี %Bound ต่ำที่สุดคือ Pb-IIP4 ที่จับกับสารต้นแบบในตัวอย่าง 1%กรดซิตริก นอกจากนั้นพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ (NIP) ทุกชนิดสามารถจับกับสารต้นแบบได้เช่นกัน โดยมี %Bound อยู่ในช่วง 44.24 – 62.82% ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการจับกับสารต้นแบบแบบไม่จำเพาะเจาะจง (non-selective binding) ระหว่างสารต้นแบบกับพอลิเมอร์ซึ่งไม่มีช่องว่าง (cavity) ของสารต้นแบบ ซึ่งอาจเป็นการจับที่พื้นผิวของพอลิเมอร์ ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้ค่าการลอกแบบ (imprinting factor, ∞) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ค่อนข้างต่ำ โดยอยู่ในช่วง 0.99 – 1.63 (ตารางที่ 4.2) และพอลิเมอร์ลอกแบบบางชนิดมีค่าการลอกแบบเท่ากับหรือน้อยกว่า 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ลอกแบบชนิดนั้นไม่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารต้นแบบในตัวอย่างที่ศึกษา เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการจับกับสารต้นแบบได้เท่ากับหรือน้อยกว่าพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบที่สังเคราะห์โดยไม่มีการเติมสารต้นแบบ

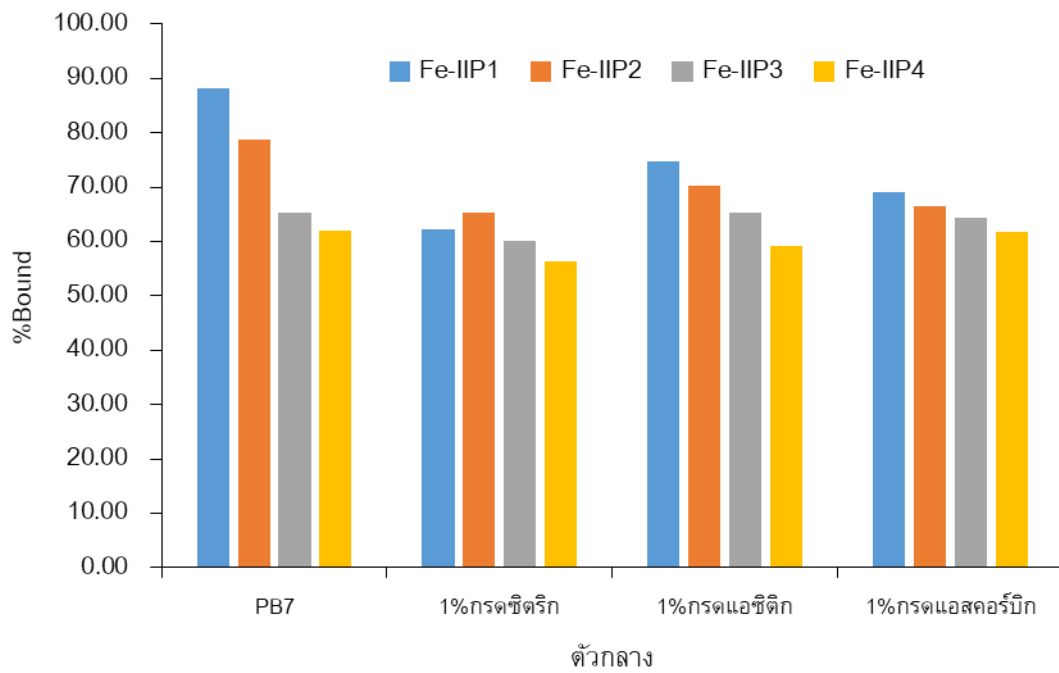
ตารางที่ 4.2 การศึกษาตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบที่เหมาะสม

ลำดับที่	พอลิเมอร์	ชนิดของตัวกลาง							
		PB7		1%กรดซิตริก		1% กรดแอสคอร์บิก		1% กรดแอสคอร์บิก	
		%Bound	∞	%Bound	∞	%Bound	∞	%Bound	∞
1	Fe-IIP1	88.27	1.63	62.26	1.18	74.65	1.37	69.11	1.28
2	Fe-IIP2	78.64	1.25	65.32	1.08	70.33	1.14	66.47	1.10
3	Fe-IIP3	65.34	1.10	60.18	1.05	65.19	1.09	64.33	1.08
4	Fe-IIP4	62.03	1.27	56.31	1.27	59.11	1.26	61.66	1.34
5	Cu-IIP1	74.42	1.37	61.93	1.17	73.56	1.35	70.23	1.30
6	Cu-IIP2	79.35	1.26	62.44	1.03	73.45	1.19	71.42	1.18
7	Cu-IIP3	64.40	1.08	58.82	1.02	65.18	1.09	62.61	1.05
8	Cu-IIP4	66.81	1.37	57.91	1.31	60.44	1.29	59.99	1.30
9	Pb-IIP1	87.46	1.61	72.43	1.37	80.69	1.48	78.28	1.45

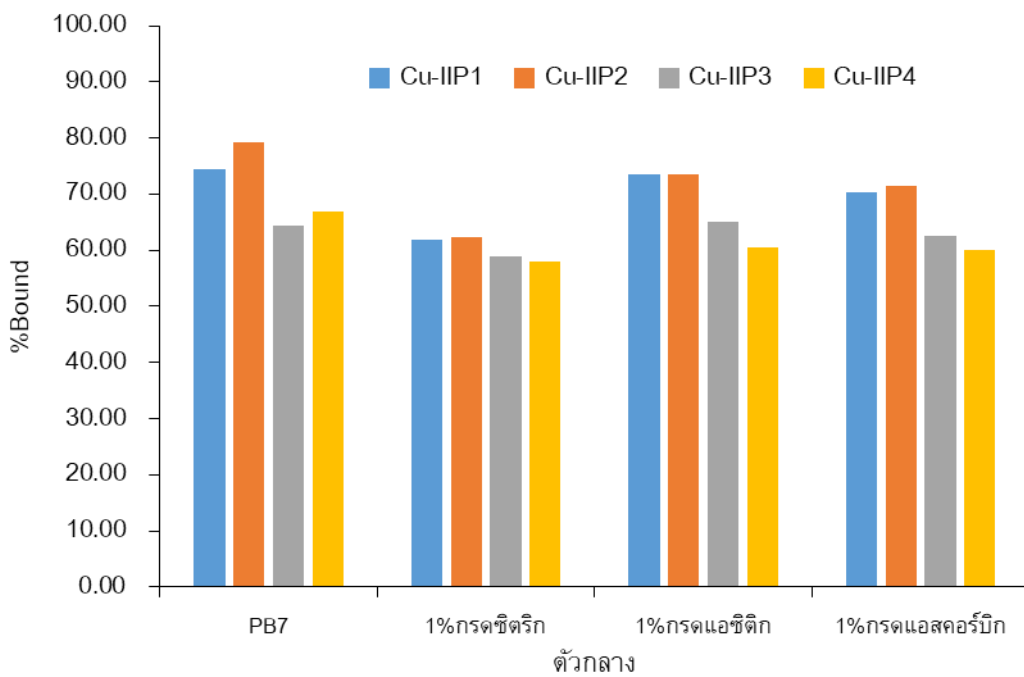
ลำดับที่	พอลิเมอร์	ชนิดของตัวกลาง							
		PB7		1%กรดซิตริก		1% กรดแอสติก		1% กรดแอสคอร์บิก	
		%Bound	∞	%Bound	∞	%Bound	∞	%Bound	∞
10	Pb-IIP2	86.44	1.38	70.67	1.17	79.27	1.29	79.41	1.31
11	Pb-IIP3	79.89	1.34	63.21	1.10	68.79	1.15	66.74	1.12
12	Pb-IIP4	48.60	1.00	44.25	1.00	46.54	0.99	46.43	1.01
13	NIP1	54.21	-	52.88	-	54.39	-	54.04	-
14	NIP2	62.82	-	60.36	-	61.47	-	60.62	-
15	NIP3	59.44	-	57.46	-	60.05	-	59.45	-
16	NIP4	48.78	-	44.24	-	46.82	-	46.00	-

เมื่อพิจารณาผลของตัวกลางต่อประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบแยกตามชนิดของสารต้นแบบพบว่า พอลิเมอร์ลอกแบบของเหล็ก (Fe-IIP) ที่สังเคราะห์โดยการใช้ออนอเมอร์หมู่ฟังก์ชันและโครอสลิงก์ที่ต่างกันทั้ง 4 ชนิด (ภาพที่ 4.4) มีประสิทธิภาพในการจับกับสารต้นแบบโดยเฉลี่ยในตัวกลางที่เป็นฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 สูงที่สุด รองลงมาคือ 1%กรดแอสติก 1%กรดแอสคอร์บิก และ 1%กรดซิตริก ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากค่า pH ของตัวกลางและความสามารถในการละลายของสารโลหะต้นแบบในตัวกลางต่าง ๆ ซึ่งโลหะละลายได้ดีในกรด หากตัวกลางที่ละลายสารต้นแบบอยู่มีความเป็นกรดมากจะละลายได้ดี จึงทำให้สารต้นแบบเลือกที่จะละลายอยู่ในตัวกลางมากกว่าการจับกับพอลิเมอร์ซึ่งเป็นของแข็ง ถึงแม้จะมีช่องว่าง (cavity) ภายในพอลิเมอร์ที่พอดีกับขนาดของไอออนต้นแบบก็ตาม โดยเมื่อพิจารณาค่า pH ของตัวกลางต่าง ๆ สามารถเรียงลำดับความเป็นกรดจากน้อยไปมากคือ ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ (pH=7.00) 1%กรดแอสติก (pH=4.96) 1%กรดแอสคอร์บิก (pH=4.17) และ 1%กรดซิตริก (pH=2.92) ตามลำดับ โดย Fe-IIP ที่มีร้อยละการจับกับสารต้นแบบสูงที่สุดและมีค่าการลอกแบบสูงที่สุดคือ Fe-IIP1 (%Bound = 88.27, ∞ = 1.63)

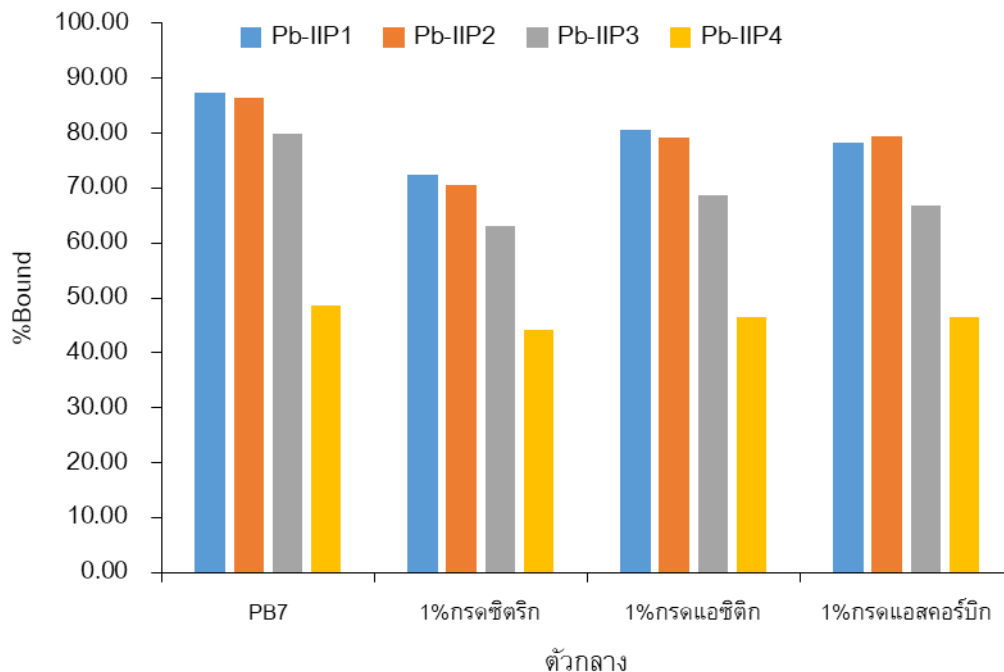
โดยผลของชนิดของตัวกลางในการจับกับพอลิเมอร์ชนิด Cu-IIP (ภาพที่ 4.5) และ Pb-IIP (ภาพที่ 4.6) มีผลในทำนองเดียวกับ Fe-IIP คือตัวกลางชนิดฟอสเฟตบัฟเฟอร์ทำให้พอลิเมอร์มีประสิทธิภาพในการจับกับสารต้นแบบสูงที่สุด โดย Cu-IIP2 และ Pb-IIP1 มีประสิทธิภาพสูงที่สุด (%Bound = 79.35, ∞ = 1.26 และ %Bound = 87.46, ∞ = 1.61 ตามลำดับ) ดังนั้น ในการศึกษาลำดับถัดไปในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมจะใช้ฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 เป็นตัวกลาง และพอลิเมอร์ที่นำมาศึกษาต่อ ได้แก่ Fe-IIP1 Cu-IIP2 และ Pb-IIP1



ภาพที่ 4.4 การศึกษาตัวกลางที่เหมาะสมสำหรับ Fe-IIP ในการจับกับสารต้นแบบ



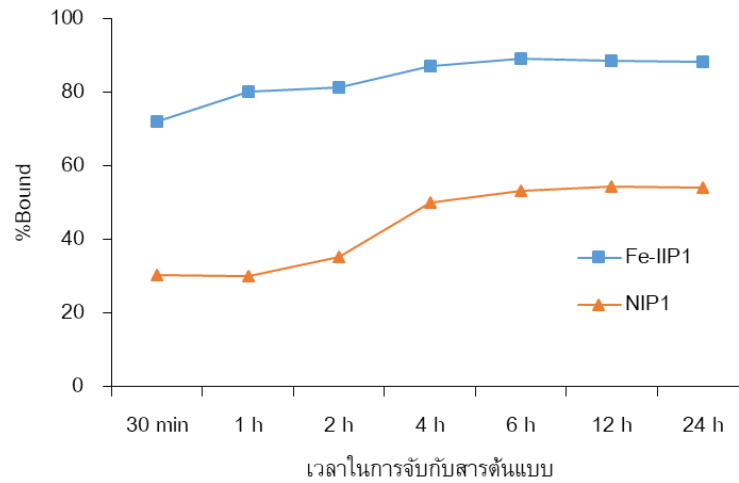
ภาพที่ 4.5 การศึกษาตัวกลางที่เหมาะสมสำหรับ Cu-IIP ในการจับกับสารต้นแบบ



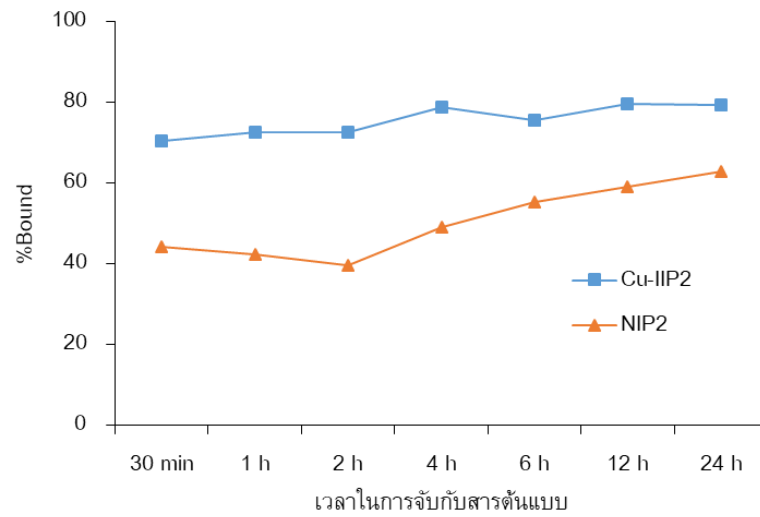
ภาพที่ 4.6 การศึกษาตัวกลางที่เหมาะสมสำหรับ Pb-IIP ในการจับกับสารต้นแบบ

4.2.2 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการจับกับสารต้นแบบ

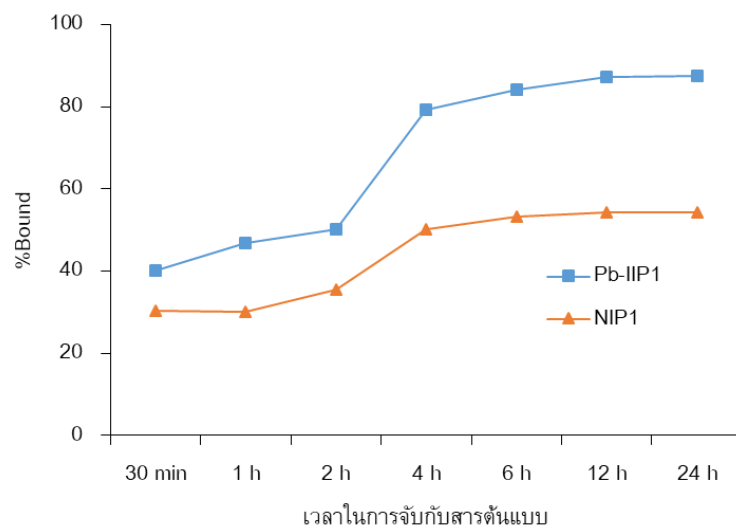
เนื่องจากการศึกษาผลของตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบในขั้นตอนแรก ได้ทำการศึกษาการจับกับสารต้นแบบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้การพอลิเมอร์และสารต้นแบบในตัวกลางจับกันในสภาวะสมดุล ซึ่งเป็นเวลาที่ค่อนข้างนาน ดังนั้นในขั้นตอนนี้จึงทำการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการจับกับสารต้นแบบ โดยศึกษาระยะเวลาที่ทำให้พอลิเมอร์มีประสิทธิภาพสูงที่สุดแต่ใช้เวลาในการจับกับสารต้นแบบน้อยที่สุด โดยทำการศึกษากับพอลิเมอร์ 3 ชนิดที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในหัวข้อที่ 4.2.1 ได้แก่ Fe-IIP1 Cu-IIP2 และ Pb-IIP1 และพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบของแต่ละชนิด ในตัวกลางคือฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 ทำการศึกษาโดยใช้พอลิเมอร์ 5 มิลลิกรัมต่อสารละลายต้นแบบของโลหะทั้ง 3 ชนิดที่มีความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ในฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ทำการแช่และเขย่าเพื่อศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมเป็นเวลา 30 นาที 1 2 4 6 12 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการหาความเข้มข้นของสารต้นแบบที่เหลือในสารละลายหลังจับกับพอลิเมอร์ และหาประสิทธิภาพโดยการคำนวณหาร้อยละการจับกับสารต้นแบบ ได้ผลดังภาพที่ 4.7 4.8 และ 4.9 สำหรับพอลิเมอร์ Fe-IIP1 Cu-IIP2 และ Pb-IIP1 ตามลำดับ และค่าการลอกแบบของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด ในตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.7 การศึกษาเวลาในการจับกับสารต้นแบบที่เหมาะสมสำหรับ Fe-IIP1



ภาพที่ 4.8 การศึกษาเวลาในการจับกับสารต้นแบบที่เหมาะสมสำหรับ Cu-IIP2



ภาพที่ 4.9 การศึกษาเวลาในการจับกับสารต้นแบบที่เหมาะสมสำหรับ Pb-IIP1

ตารางที่ 4.3 ค่าการลอกแบบในการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการจับกับสารต้นแบบ

เวลาในการจับ กับสารต้นแบบ	ค่าการลอกแบบ (∞)		
	Fe-IIP1	Cu-IIP2	Pb-IIP1
30 นาที	2.39	1.59	1.33
1 ชั่วโมง	2.66	1.71	1.55
2 ชั่วโมง	2.30	1.83	1.42
4 ชั่วโมง	1.74	1.61	1.58
6 ชั่วโมง	1.67	1.36	1.58
12 ชั่วโมง	1.63	1.35	1.60
24 ชั่วโมง	1.63	1.26	1.61

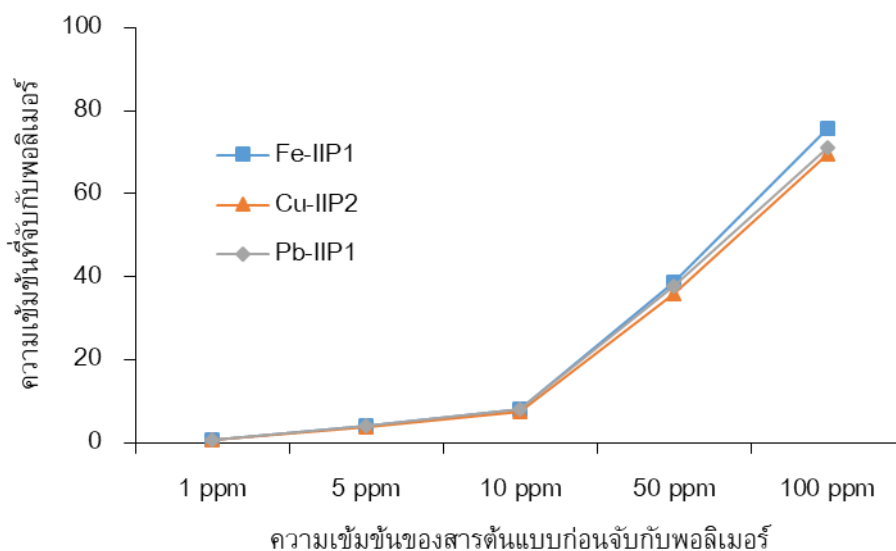
จากผลการทดลอง พบว่าพอลิเมอร์ทุกชนิดมีร้อยละการจับกับสารต้นแบบเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการจับการสารต้นแบบเพิ่มมากขึ้น โดยมีความสามารถจับกับสารต้นแบบโดยใช้เวลาเพียง 30 นาที เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ไม่ลอกแบบ ซึ่งในการศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบนั้น จำเป็นที่จะต้องพิจารณาค่าร้อยละการจับกับสารต้นแบบและค่าการลอกแบบควบคู่กันไป เพื่อประสิทธิภาพและความจำเพาะเจาะจงของสารต้นแบบ โดยเมื่อพิจารณาแล้ว พบว่าเวลาที่เหมาะสมในการจับกับสารต้นแบบสำหรับพอลิเมอร์ Fe-IIP1 คือ 1 ชั่วโมง (%Bound = 80.12, ∞ = 2.66) สำหรับพอลิเมอร์ Cu-IIP2 คือ 2 ชั่วโมง (%Bound = 72.55, ∞ = 1.83) และสำหรับพอลิเมอร์ Pb-IIP1 คือ 4 ชั่วโมง (%Bound = 79.21, ∞ = 1.58) ตามลำดับ ซึ่งเป็นเวลาที่น้อยที่สุดที่ทำให้พอลิเมอร์แต่ละชนิดมีประสิทธิภาพสูงที่สุด

4.2.3 ความจุของพอลิเมอร์ลอกแบบ

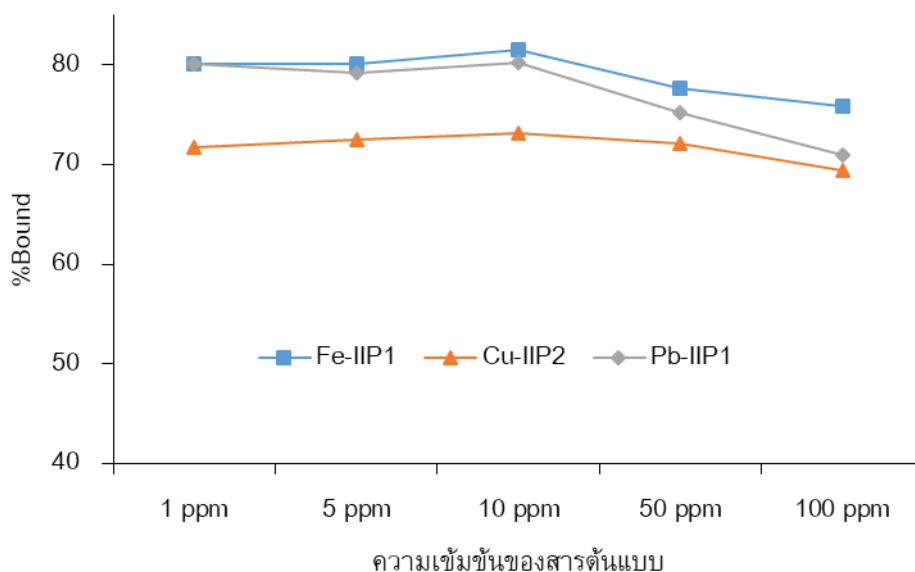
ศึกษาความจุของพอลิเมอร์ลอกแบบทั้งสามชนิดในตัวอย่างและระยะเวลาที่เหมาะสมของพอลิเมอร์แต่ละชนิดตามที่ได้ศึกษาในหัวข้อก่อนหน้า โดยนำมาทำการศึกษาการจับกับสารต้นแบบที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 1 5 10 50 และ 100 พีพีเอ็ม เพื่อหาความจุของพอลิเมอร์ โดยจากผลการทดลองในภาพที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการจับกับสารต้นแบบของพอลิเมอร์เมื่อมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเพิ่มขึ้นไปจนถึง 100 พีพีเอ็ม พอลิเมอร์ทุกชนิดจะมีประสิทธิภาพลดลงเล็กน้อยโดยมีร้อยละการจับกับสารต้นแบบเป็น 75.87

69.44 และ 77.00 ซึ่งถือว่ามีประสิทธิภาพลดลงจากการใช้ความเข้มข้นของสารต้นแบบเป็น 5 พีพีเอ็ม เท่ากับร้อยละ 5.30 4.29 และ 10.36 ของพอลิเมอร์ Fe-IIP1 Cu-IIP2 และ Pb-IIP1 ตามลำดับ

แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาความเข้มข้นที่ถูกดักจับในพอลิเมอร์ (ภาพที่ 4.11) พบว่าพอลิเมอร์สามารถดักจับกับสารต้นแบบที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นได้ โดยเมื่อจากการใช้สารต้นแบบความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม พบว่าพอลิเมอร์ Fe-IIP1 Cu-IIP2 และ Pb-IIP1 สามารถจับกับสารต้นแบบเป็นความเข้มข้น 75.87 69.44 และ 77.00 พีพีเอ็ม ตามลำดับ โดยคิดเป็นความจุอย่างน้อย 15.17 13.88 และ 14.20 พีพีเอ็มต่อกรัมของพอลิเมอร์ทั้งสามชนิดตามลำดับ



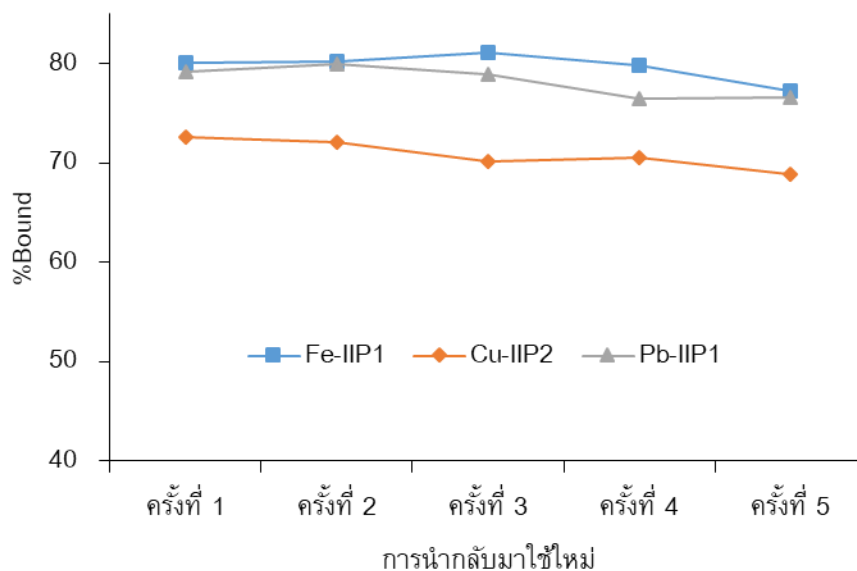
ภาพที่ 4.10 ความเข้มข้นที่จับกับสารต้นแบบในการศึกษาความจุของพอลิเมอร์ลอกแบบ



ภาพที่ 4.11 ร้อยละการจับกับสารต้นแบบในการศึกษาความจุของพอลิเมอร์ลอกแบบ

4.2.4 การนำกลับมาใช้ใหม่

ทำการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเมอร์ลอกแบบทั้งสามชนิดในตัวกลางและเวลาในการจับกับสารต้นแบบที่เหมาะสมจากการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้า โดยทำการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่จำนวน 5 รอบ ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.12 พบว่าพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดยังมีประสิทธิภาพที่ดี โดยมีร้อยละการจับกับสารต้นแบบลดลงเพียงร้อยละ 3 ถึงร้อยละ 5 เท่านั้น โดยสามารถสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ลอกแบบทั้ง 3 ชนิด สามารถนำมาใช้ใหม่ในการจับกับสารต้นแบบได้อย่างน้อย 5 ครั้ง



ภาพที่ 4.12 การนำกลับมาใช้ใหม่

จากการทดลองในการหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบโดยอาศัยปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพ ได้แก่ชนิดของพอลิเมอร์ ตัวกลางในการจับกับสารต้นแบบ เวลาในการจับกับสารต้นแบบ ความจุของพอลิเมอร์ และการนำกลับมาใช้ใหม่ สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์แต่ละชนิดได้ดังตารางที่ 4.4 โดยจะนำพอลิเมอร์ดังกล่าว ไปทำการทดลองโดยประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับของแข็งในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid-phase extraction) ในการทดลองขั้นต่อไป

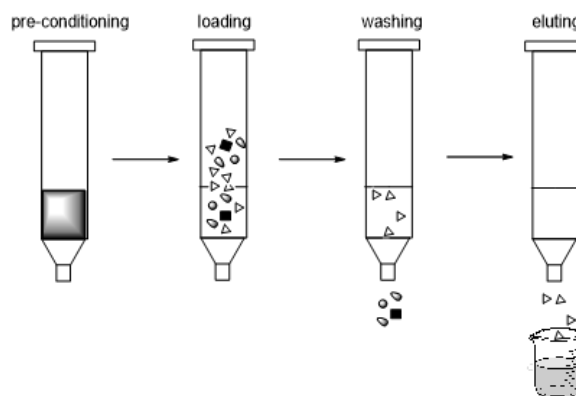
ตารางที่ 4.4 แสดงชนิดของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออน และสภาวะการทดลองที่เหมาะสมในการจับกับสารต้นแบบ

ลำดับที่	โลหะหนัก	IIP	สภาวะการทดลองที่เหมาะสม
1	เหล็ก	Fe-IIP1	Binding media : Phosphate buffer pH7 เวลา : 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ IIP/สารตั้งต้น: 5 mg/ml ความจุ : 15.17 ppm/g

การนำกลับมาใช้ใหม่: อย่างน้อย 5 ครั้ง			
2	ทองแดง	Cu-IIP2	Binding media : Phosphate buffer pH7 เวลา : 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ IIP/สารตั้งต้น: 5 mg/l ความจุ : 13.89 ppm/g การนำกลับมาใช้ใหม่: อย่างน้อย 5 ครั้ง
3	ตะกั่ว	Pb-IIP1	Binding media : Phosphate buffer pH7 เวลา : 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ IIP/สารตั้งต้น : 5 mg/ml ความจุ : 14.20 ppm/g การนำกลับมาใช้ใหม่ : อย่างน้อย 5 ครั้ง

4.3 การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง

นำพอลิเมอร์ลอกแบบทั้ง 3 ชนิดมาประยุกต์ใช้วัสดุดูดซับในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid-phase extraction) โดยมีขั้นตอนทั้งสิ้น 4 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการเตรียมสภาวะของเฟสของแข็ง (pre-conditioning) ขั้นตอนที่สองคือการบรรจุสารต้นแบบลงไปในเฟสของแข็ง (loading) โดยในขั้นตอนนี้ สารต้นแบบที่ต้องการดักจับ จะถูกจับในเฟสของแข็งหรือพอลิเมอร์ลอกแบบอย่างจำเพาะเจาะจง จากนั้นขั้นตอนที่สามเป็นการล้างสารที่ปนเปื้อนหรือสารอื่นออกจากพอลิเมอร์ (washing) โดยหากเฟสของแข็งมีประสิทธิภาพดี ในขั้นตอนนี้ จะยังคงจับกับสารต้นแบบอยู่ ไม่มีการหลุดออกของสารต้นแบบ (leaching) และขั้นตอนสุดท้ายเป็นการชะ (eluting) สารต้นแบบออกจากพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้ได้สารที่ต้องการดักจับมีความบริสุทธิ์สูง โดยสุดท้ายจะทำการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเทคนิคหรือการสกัดด้วยของแข็งคือการหาร้อยละการคืนกลับ (%Recovery) ของสารต้นแบบที่ผ่านขั้นตอนการสกัดด้วยเฟสของแข็งแสดงดังภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง

ตารางที่ 4.5 การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง

พอลิเมอร์	ความเข้มข้นของสารต้นแบบในสารละลาย			%Recovery
	หลังผ่านพอลิเมอร์ (เริ่มต้น 5 ppm)			
	การบรรจุ	การล้าง	การชะ	
Fe-IIP1	3.80	-	3.61	72.20
Cu-IIP2	3.20	-	3.11	62.20
Pb-IIP1	3.68	-	3.64	72.80

จากตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดลองการใช้พอลิเมอร์ทั้งสามชนิดเป็นวัสดุดูดซับในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง โดยศึกษาเกี่ยวกับสารละลายมาตรฐานของสารต้นแบบที่สอดคล้องกับพอลิเมอร์แต่ละชนิด ในตัวกลางคือฟอสเฟตบัฟเฟอร์ pH7 เป็นสารละลายที่จะต้องผ่านพอลิเมอร์ ซึ่งในเบื้องต้น ได้ทำการทดลองเพื่อหาประสิทธิภาพในครั้งแรก พบว่าการบรรจุสารต้นแบบเพียงครั้งเดียว พอลิเมอร์ลอกแบบไม่สามารถจับกับสารต้นแบบได้ เมื่อเป็นไปตามแรงโน้มถ่วง จึงต้องมีการใช้การบรรจุซ้ำ (re-loaded) จำนวน 5 ครั้ง ประสิทธิภาพจึงจะเทียบเท่ากับการแช่พอลิเมอร์และสารต้นแบบ โดยผลการทดลองพบว่าการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบเป็นเฟสของแข็ง สามารถได้ร้อยละการกลับคืนของสารต้นแบบเป็น 72.20 62.20 และ 72.80 ซึ่งถือว่าอยู่ในเกณฑ์ที่ดีและสามารถประยุกต์ใช้ได้มีประสิทธิภาพ

4.4 การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบกับตัวอย่างจริงจากสีเคลือบเซรามิกเหลือทิ้ง

ในขั้นตอนนี้เป็นการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบ เพื่อการดักจับโลหะทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ เหล็ก ทองแดง และตะกั่วในสีเคลือบเซรามิก โดยขั้นแรกทำการสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบเซรามิก โดยการวิธีการใช้ไมโครเวฟช่วยในการสกัด (microwave-assisted extraction) โดยใช้ 1%กรดซิตริกเป็นตัวทำละลาย โดยสกัดจากเศษเซรามิกสีฟ้า สีชมพู และสีเขียว ด้วยกำลังวัตต์ 450 วัตต์ เป็นเวลา 5 นาที ปรับ pH ให้เท่ากับ 7 ด้วยสารละลาย 0.5% โซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำมาทำการสกัดโลหะแต่ละชนิดด้วยวิธีการสกัดด้วยเฟสของแข็ง โดยมีวิธีการดังหัวข้อที่ 4.3 ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.6 ซึ่งพบว่าพอลิเมอร์ลอกแบบสามารถดักจับโลหะจากตัวอย่างที่สกัดสีเคลือบเซรามิกได้ในช่วงร้อยละการคืนกลับ 56.53 – 76.01

ตารางที่ 4.6 การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ในการสกัดโลหะจากสีเคลือบเซรามิกด้วยเฟสของแข็ง

พอลิเมอร์	สีเคลือบ เซรามิก	ความเข้มข้นของโลหะ จากสีที่สกัดได้	ความเข้มข้นของสารต้นแบบใน			%Recovery
			สารละลาย			
			หลังจากผ่านพอลิเมอร์			
			การบรรจุ	การล้าง	การชะ	
Fe-IIP1	ฟ้า	5.92	5.21	0.65	4.50	76.01
Cu-IIP2	ชมพู	4.91	4.38	1.09	3.21	65.38
Pb-IIP1	เขียว	9.50	6.82	1.29	5.37	56.53

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยเรื่องการสกัดโลหะหนักจากสีเคลือบบนเซรามิกด้วยเฟสของแข็งไอออนพอลิเมอร์ลอกแบบ ได้ทำการทดลองโดยสังเคราะห์และหาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ลอกแบบไอออนของโลหะทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ เหล็ก ตะกั่ว และทองแดง โดยทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้มอนอเมอร์หมู่ฟังก์ชันและโครสลิงก์ที่แตกต่างกัน ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ต่อการดักจับโลหะทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ผลของชนิดของพอลิเมอร์ ตัวกลาง เวลาในการดักจับ ความจุ และการนำกลับมาใช้ใหม่ ได้ข้อสรุปดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สภาวะที่เหมาะสมต่อการดักจับโลหะของพอลิเมอร์ลอกแบบแต่ละชนิด

ลำดับที่	โลหะหนัก	IIP	สภาวะการทดลองที่เหมาะสม
1	เหล็ก	Fe-IIP1	Binding media : Phosphate buffer pH7 เวลา : 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ IIP/สารตั้งต้น: 5 mg/ml ความจุ : 15.17 ppm/g การนำกลับมาใช้ใหม่: อย่างน้อย 5 ครั้ง
2	ทองแดง	Cu-IIP2	Binding media : Phosphate buffer pH7 เวลา : 2 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ IIP/สารตั้งต้น: 5 mg/l ความจุ : 13.89 ppm/g การนำกลับมาใช้ใหม่: อย่างน้อย 5 ครั้ง
3	ตะกั่ว	Pb-IIP1	Binding media : Phosphate buffer pH7 เวลา : 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ IIP/สารตั้งต้น : 5 mg/ml ความจุ : 14.20 ppm/g การนำกลับมาใช้ใหม่ : อย่างน้อย 5 ครั้ง

จากนั้นทำการทดลองประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ลอกแบบเป็นวัสดุดูดซับในการสกัดด้วยเฟสของแข็ง โดยเบื้องต้นทำการทดลองกับสารละลายมาตรฐานพบว่า สามารถใช้ในการสกัดสารต้นแบบโดยมีร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 62 – 72% และเมื่อนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริงของสีเคลือบ

เซรามิกพบว่าสามารถสกัดโลหะดังกล่าวได้ ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพที่ลดลงในเชิงของร้อยละการ
กลับคืนได้น้อยลง แต่อย่างไรก็ตามเราได้สารสกัดที่มีความบริสุทธิ์สูง และหากมีปริมาณมากสามารถ
นำโลหะที่สกัดได้นี้ไปใช้ประโยชน์ต่อด้านอื่น ๆ ได้อีกด้วย

บรรณานุกรม

- [1] A. Kamsigha, Lampang's ceramics, the world standard quality, Thai satandard price and healthy, (2012), Available at: URL <http://www.technologychaoban.com/> Accessed August 29, 2014.
- [2] R. W. Sheet, Extraction of Lead, Cadmiun and Zinc from Overglaze Decorations on Ceramic Dinnerware by Acidic and Basic Food Substances, *Sci. Total Environ.* 197 (1997) 167-175.
- [3] J. Jakmunee, J. Junsomboon, Determination of Cadmiun, Lead, Copper and Zinc in The Acetic Acid Extract of Glazed Ceramic Surfaces by Anodic Stripping Voltammetric Method, *Talanta* 77 (2008) 172-175.
- [4] R. W. Sheet, S. L. Turpen, P. Hill, Effect of Microwave Heating on Leaching of Lead from Old Ceramic Dinnerware, *Sci. Total Environ.* 182 (1996) 181-191.
- [5] R. W. Sheet, Acid Extraction of Lead and Cadmium From Newly-purchased Ceramic and Melamine Dinnerware, *Sci. Total Environ.* 233 (1999) 233-237.
- [6] N. Mohamed, Y. M. Chin, F. W. Pok, Leaching of Lead from Local Ceramic Tableware, *Food Chem.* 54 (1995) 245-249.
- [7] C. Branger, W. Meouche, A. Margaillan, Recent Advances on Ion-imprinted Polymers, *React. Funct. Poylm.* 73 (2013) 859-875.
- [8] M. Behbahani, M. Barati, M. K. Bojdi, A. R. Pourali, A. Bagheri, N. A. G. Tapeh, A Nanosized Cadmium(II)-imprinted Polymer for Use in Selective Trace Determination of Cadmium in Complex Matrices, *Microchim Acta* (2013) DOI: 10.1007/s00604-013-1036-1.
- [9] X. Chang, N. Jiang, H. Zheng, Q. He, Z. Hu, Y. Zhai, Y. Cui, Solid-phase Extraction of Iron(III) With An Ion-imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by A Surface Imprinting Technique, *Talanta* 71 (2007) 38-43.
- [10] S. Z. Bajwa, R. Dumler, P. A. Lieberzeit, Molecularly Imprinted Polymers for Conductance Sensing of Cu²⁺ in Aqueous Solutions, *Sensor Actuat. B.* 192 (2014) 522-528.
- [11] X. Zhu, Y. Cui, X. Chang, X. Zou, Z. Li, Selective Solid-phase Extraction of Lead(II) From Biological And Natural Water Samples Using Surface-grafted Lead(II)-imprinted Polymers, *Microchim Acta* 164 (2009) 125-132.

- [12]F. Aboufazeli, H. R. L. Z. Zhad, O. Sadeghi, M. Karimi, E. najafi, Novel Ion Imprinted Polymer Magnetic Mesoporous Silica Nano-particles for Selective Separation and Determination of Lead Ions in Food Samples, *Food Chem* 141 (2014) 3459-3463.
- [13]M. Behbahani, A. Bagheri, M. Taghizadeh, M. Salarian, O. Sadeghi, L. Adlnasab, K. Jalali, Synthesis And Characterization of Nano Structure Lead(II) Ion-imprinted Polymer as a New Sorbent for Selective Extraction and Preconcentration of Ultra Trace Amounts of Lead Ions From Vegetables, Rice, and Fish Samples, *Food Chem* 138 (2013) 2050-2056.
- [14]M. Rammika, G. Darko, N. Torto, Optimal Synthesis of a Ni(II)-dimethylglyoxime Ion-imprinted Polymers for the Enrichment of Ni(II) Ions in Water, Soil and Mine Tailing Samples, *Water SA*. 38 (2012) 261-268.
- [15]R. A. Eppler, D. E. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*, (2000) The American Ceramic Society.
- [16]P. W. Cullen, *Ceramic Glaze*, (1973) Cahners Book Company, Inc., Boston.
- [17]R. Behrens, *Ceramic Glazemaking, Formulation and Glaze Recipe*, (1998) The American Ceramic Society.
- [18]J. A. García-Calzón, M. E. Díaz- García, Characterization of Binding Sites in Molecularly Imprinted Polymers, *Sensor Actuat. B*. 123 (2007) 1180-1194.
- [19]W. Kareuhanon, V. S. Lee, P. Nimmanpipug, C. Tayapiwatana, M. Pattarawarapan, Synthesis of Molecularly Imprinted Polymers for Nevirapine by Dummy Template Imprinting Approach, *Chromatographia* 70 (2009) 1531-1537.
- [20]T.Y.Guo, Y. Q. Xia, G. J. Hao, B. H. Zhang, Adsorptive Separation of Hemoglobin by Molecularly Imprinted Chitosan Beads, *Biomaterials* 25 (2004) 5905-5912.
- [21]T.Y.Guo, Y. Q. Xia, G. J. Hao, B. H. Zhang, G. Q. Fu, Z. yuaan, B. L. He, J. F. Kennedy, Chemical Modified Chitosan Beads as Matrices for Adsorptive Separation Protiens by Molecularly Imprinted Polymer, *Carbohydr. Polym.* 62 (2005) 214-221.
- [22]H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, Sective Adsorption of Metal Ions on Crosslinked Poly(vinylpyridine) Resin Prepared With a Metal Ion as a Template, *Chem. Lett.* 5 (1976) 169-174.
- [23]L. D. Mafu, T. A. M. Msagati, B. B. Mamba, Ion-imprinted Polymers for Environmental Monitoring of Inorganic Pollutants: Synthesis, Characterization, and Applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 790-802.

- [24]T. P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted Polymers: Novel Materials for Selective Recognition of Inorganics, *Anal. Chim Acta* 578 (2006) 105-116.
- [25]S. Utku, E. Yilmaz, D. Türkmen, L. Uzun, B. Garipcan, R. Say, A. Denizil. Ion-imprinted Thermosensitive Polymers for Fe³⁺ Removal from Human Plasma, *Hacettepe J. Biol. & Chem.* 36 (2008) 291-304.
- [26]Ö. Saatçılar, N. Şatiroğlu, R. Say, S. Bektaş, A. Denizil, Binding Behavior of Fe³⁺ ions on Ion-imprinted Polymeric Beads for Analytical Applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 3520-3528.
- [27]D. K. Singh, S. Mishra, Synthesis and Characterization of Fe(III)-ion Imprinted Polymer for Recovery of Fe(III) from Water Samples, *J. Sci. Ind. Res. India* 69 (2010) 767-772.
- [28]M. Karabörk, A. Ersoz, E. Birlik, R. Say, Preconcentration of Fe(III) Using Fe(III)-ion Imprinted Polymeric Traps and Its Analytical Performance for FAAS, *Hacettepe J. Biol. & Chem.* 35 (2007) 135-142.
- [29]A. Baghel, M. Boopathi, B. Singh, P. Pandey, T. H. Mahato, P. K. Gutch, K. Sekhar, Synthesis and Characterization of Metal Ion imprinted nano-porous Polymer for the Selective Recognition of Copper, *Biosens. Bioelectron.* 22 (2007) 3326-3334.
- [30]E. Birlik, A. Ersöz, A. Denizil, R. Say, Preconcentration of Copper Using Double-imprinted Polymer via Solid Phase Extraction, *Anal. Chim Acta* 565 (2006) 145-151.
- [31]V. Yilmaz, Z. Arslan, O. hazer, H. Yilmaz, Selective Solid Phase Extraction of Copper Using a New Cu(II)-imprinted Polymer and Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), *Microchem. J.* 114 (2014) 65-72.
- [32]M. Khajeh, E. Sanchooli, Imprinted Polymer Particles for Preconcentration of Copper from Water and Biological Samples, *Environ. Chem. Lett.* 9 (2011) 177-183.
- [33]J. Qi, X. Li, Y. Li, J. Zhu, L. Qiang, Selective Removal of Cu(II) from Contaminated Water Using Molecularly Imprinted Polymer, *Front. Chem. Eng. China.* 2 (2008) 109-114.
- [34]R. Say, E. Birlik, A. Ersöz, F. Yilmaz, T. Gedilbey, A. Denizli, Preconcentration of Copper on Ion-selective Imprinted Polymer Microbeads, *Anal. Chim Acta* 480 (2003) 251-258.
- [35]Z. Li, J. Li, Y. Wang, Y. Wei, Synthesis and Application of Surface-imprinted Activated Carbon Sorbent for Solid-phase Extraction and Determination of Copper(II), *Spectrochim. Acta A.* 117 (2014) 422-427.

- [36] H. Ebranhimzadeh, M. Behbahani, A Novel Lead Imprinted Polymer as the Selective Solid Phase for Extraction and Trace Detection of Lead Ions by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry: Synthesis, Characterization and Analytical Application, *Arabian J. Chem.* (2013) DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.017.
- [37] O. Sayar, N. A. Torbati, H. Saravani, K. Mehrani, A. Behbahani, H. R. M. Zadeh, A Novel Magnetic Ion Imprinted Polymer for Selective Adsorption of Trace Amounts of Lead(II) Ions in Environment Samples, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2657–2662.
- [38] B. S. Batlokwa, L. Chimuka, Z. Tshentu, E. Cukrowska, N. Torto, An Ion-Imprinted Polymer for the Selective Extraction of Mercury(II) Ions in Aqueous Media, *Water. SA.* 38 (2012) 255-250.
- [39] M. G. Kulkarni, R. N. Karmalkar, Cobalt Imprinted Polymers Composition for Selective Removal of Cobalt; Process for Preparation thereof, and Process for Removal of Cobalt, U.S. Patent 7 001 963, February 21, 2006.
- [40] D. K. Singh, S. Mishra, Synthesis, Characterization and Removal of Cd(II) Using Cd(II)-ion Imprinted Polymer, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1547-1551.