



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การกำจัดโลหะอันตรายในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) เคลือบด้วยพอลิเมอร์

Removal of toxic metals in laboratory wastewaters using polymer coated magnetic nanoparticles (Fe_3O_4)

ศศิธร มั่นเจริญ

ปิยะพร ณ หนองคาย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ร่วมวิจัย

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ: 2558A10802339

สัญญาเลขที่: 73/2558

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การกำจัดโลหะอันตรายในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการด้วยอนุภาค
แม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) เคลือบด้วยพอลิเมอร์
Removal of toxic metals in laboratory wastewaters using
polymer coated magnetic nanoparticles (Fe_3O_4)

หัวหน้าโครงการ: ดร. ศศิธร มั่นเจริญ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ผู้ร่วมโครงการ: ดร. ปิยะพร ณ หนองคาย
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

วัน เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ : ธันวาคม 2558

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนวิจัยประเภท
งบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558
มหาวิทยาลัยบูรพา (เลขที่สัญญา 73/2558)

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ
อุปกรณ์ และสถานที่ในการดำเนินการวิจัย

ขอขอบคุณนางสาวประภาณี เพ็งมะเร็ง นางสาวชลธิชา ทองธรรมชาติ นางสาวเพชรลดา สัญ
ชยานุกูล และนางสาวพัชรพร งามวงศ์ นิสิตระดับปริญญาตรีสำหรับการเป็นผู้ช่วยวิจัยในโครงการวิจัยนี้

คณะผู้วิจัย
ธันวาคม 2558

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร
(Executive Summary)

ข้าพเจ้า ดร.ศศิธร มั่นเจริญ ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภท
งบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา

โครงการวิจัยเรื่อง: การกำจัดโลหะอันตรายในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโน
(Fe₃O₄) เคลือบด้วยพอลิเมอร์

Removal of toxic metals in laboratory wastewaters using polymer
coated magnetic nanoparticles (Fe₃O₄)

รหัสโครงการ 2558A10802339 สัญญาเลขที่ 73/2558

ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 480,000 บาท (สี่แสนแปดหมื่นบาทถ้วน)

ระยะเวลาการดำเนินงาน 1 ปี (ตุลาคม 2557-กันยายน 2558)

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ได้การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่างเฟอร์รัส/เฟอร์ริก (Fe(II) /Fe (III)) ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากับ 1:2 โดยได้ศึกษาพารามิเตอร์ที่ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ เช่น ชนิดของเบสที่ใช้ในปฏิกิริยา อัตราการหยดของสารละลายเบส อุณหภูมิในการสังเคราะห์ อัตราการหมุนกวนแท่งแม่เหล็ก และค่าพีเอชของสารละลาย เป็นต้น และจากผลการศึกษาพบว่าสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เป็นสารละลายเบสที่ให้อนุภาคแม่เหล็กนาโนมีรูปร่างเป็นทรงกลมมากกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) อัตราการหยดของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสม คือ 15 มิลลิลิตรต่อนาที และสำหรับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ อัตราการหมุนกวนแท่งแม่เหล็ก และค่าพีเอชของสารละลายที่เหมาะสม คือ 50 องศาเซลเซียส 120 นาที และ 1,225 rpm ตามลำดับ นอกจากนี้ในโครงการวิจัยนี้ยังได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดปริมาณโครเมียม (Cr(VI)) ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ จากผลการทดลองพบว่า ความยาวคลื่น 542 นาโนเมตร เป็นความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ใช้ในการตรวจวัดโครเมียมในการทดลองนี้ นอกจากนี้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และความเข้มข้นของสารละลายฟีนอลคาร์บาไซด์ที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 5 นาที, 0.5 โมลาร์ และ 0.7 %w/v ตามลำดับ

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย	3
บทที่ 2	
ทฤษฎี และกรอบแนวความคิด	4
ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 3	
เครื่องมือ และสารเคมี	12
การเตรียมสารเคมี	13
วิธีดำเนินการทดลอง	14
บทที่ 4	
การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)	18
ผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน	18
การตรวจวิเคราะห์โครเมียมด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี	24
บทที่ 5	
สรุปผลการทดลอง	28
ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับงานวิจัยต่อไป	29
ผลผลิต	29

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	เครื่องมือ อุปกรณ์ และบริษัทผู้ผลิต	12
3.2	สารเคมีและบริษัทผู้ผลิต	13
4.1	ผลพีเอชของสารละลายที่มีต่อขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโน	22
5.1	สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)	28
5.2	สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวิเคราะห์โครเมียม (VI)	28

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	แผนผังสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม	4
2.2	ภาพถ่ายแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมขึ้น โดยการวางแท่งแม่เหล็กไว้ด้านล่างของภาชนะกระดาษที่บรรจุอนุภาคแม่เหล็กนาโน	5
2.3	ภาพจำลองอุปกรณ์ที่เรียกว่า ‘tumbling ball mill’ ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็ก นาโนสำหรับงานวิจัย [32]	6
2.4	(ซ้าย) ภาพถ่ายอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ถ่ายจากกล้อง TEM (a), SEM (b) และ HRTEM (c และ d) (ขวา) ความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นที่ไม่มี (a) และมี (b) สนามแม่เหล็ก	7
2.5	(ซ้าย) การวิเคราะห์รูปแบบของอนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4 patterns) ด้วย XRD บริเวณท่อลำเลียงน้ำ (a) และผิว (b) ของถั่วอก และ (ขวา) ภาพถ่ายแสดง (a) ถั่วอก (b) ถั่วอก/ Fe^{2+}/Fe^{3+} (c) ถั่วอก/ Fe_3O_4 และ (d) บางส่วนของ ถั่วอก/ Fe_3O_4 ภายใต้สนามแม่เหล็ก โดยของเหลวในภาชนะบรรจุ คือน้ำกลั่น	7
2.6	ขั้นตอนการตรึงเอ็นไซม์ไลเปสบนอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซาน	8
2.7	ขั้นตอนการสังเคราะห์และเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยอะกาโรสเพื่อใช้ในการวิเคราะห์พัลลาเดียม	9
2.8	ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วย polythiophene	10
3.1	ภาพถ่ายการจัดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)	15
4.1	ภาพจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่าง $Fe(II)/Fe(III)$ โดยใช้สารละลายเบส (ก) สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์ และ (ข) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.7 โมลาร์	19
4.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการหยุดสารละลายแอมโมเนียกับขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโน	20
4.3	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่าง $Fe(II)/Fe(III)$ ด้วยอัตราเร็วในการหยุดสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์ ต่างกัน คือ (1) 3 (2) 15 (3) 18 (4) 24 และ (5) 30 มิลลิลิตรต่ออนาที	20
4.4	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนเฉลี่ยและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	21

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.5	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนเฉลี่ยและอัตราการหมุนของแท่งแม่เหล็กกวน	22
4.6	อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะเหมาะสมที่ศึกษา	23
4.7	ภาพถ่ายอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ (ก) หลังผ่านการอบ และ (ข) อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก	23
4.8	ปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโครเมียม (VI) และ 1,5- ไดฟีนิลคาร์บาไซด์	24
4.9	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์	24
4.10	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา	25
4.11	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวในการวิเคราะห์และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก	26
4.12	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวในการวิเคราะห์และความเข้มข้นของสารละลาย 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (DPC)	27
4.13	กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์โครเมียม	27

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมจัดเป็นปัญหาที่สำคัญของโลกมนุษย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การปนเปื้อนของโลหะอันตราย ซึ่งโลหะอันตรายนี้จะแพร่เข้าสู่สิ่งแวดล้อมได้ทั้งทางอากาศ ดิน และน้ำ ส่วนใหญ่แหล่งต้นกำเนิดในการปลดปล่อยโลหะอันตรายนี้ ได้แก่ โรงงานอุตสาหกรรม แหล่งชุมชนและ บริเวณเขตเกษตรกรรมซึ่งจัดเป็นแหล่งต้นกำเนิดหลักในการปลดปล่อยโลหะอันตรายสู่สิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ห้องปฏิบัติการก็จัดเป็นต้นกำเนิดในการปลดปล่อยมลพิษสู่สิ่งแวดล้อมอีกทางหนึ่งด้วย ทั้งนี้ เพราะห้องปฏิบัติการมีการใช้สารเคมีอันตรายที่มีความหลากหลาย และมีความเข้มข้นหรือปริมาณที่สูง ดังนั้นของเสียโดยเฉพาะน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการนี้จึงมีแมทริกซ์ที่แตกต่างกัน ยกต่อการบำบัด ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งหากแต่ละห้องปฏิบัติการ ทั้งห้องปฏิบัติการทั่วไปหรือห้องปฏิบัติการวิจัยจะมีการบำบัดน้ำทิ้งเบื้องต้นก่อนที่จะปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมหรือบำบัดในขั้นสูงต่อไป

เทคนิคในการบำบัดโลหะอันตรายในน้ำทิ้งที่นิยมใช้ คือการดูดซับวิธีออสโมซิสย้อนกลับ (reverse osmosis) [1-4] การแยกกรองด้วยไฟฟ้า (electro-dialysis) [5-6] การแลกเปลี่ยนประจุ (ion-exchange) [7-8] การตกตะกอนด้วยวิธีทางเคมี [9-10] และการดูดซับด้วยตัวดูดซับชนิดต่างๆ [11-20] เป็นต้น จะเห็นได้ว่าวิธีการดูดซับเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเพราะเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำทิ้งได้ดี และโดยเฉพาะอย่างยิ่งวิธีการดูดซับที่ใช้ตัวดูดซับจากวัสดุธรรมชาติ ซึ่งพบว่านอกจากจะมีประสิทธิภาพในการดูดซับได้ดีแล้ว ยังมีราคาที่ถูกด้วย อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบสำหรับวิธีการบำบัดน้ำทิ้งด้วยวิธีการดูดซับนี้ คือการแยกตัวดูดซับออกจากน้ำทิ้งที่ผ่านการบำบัดแล้วทำได้ยากลำบาก และด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้การพัฒนาตัวดูดซับที่สามารถแยกออกจากน้ำทิ้งได้อย่างง่ายและรวดเร็ว ซึ่งอนุภาคแม่เหล็กจัดเป็นทางเลือกที่สำคัญในการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นนี้ ทั้งนี้เพราะสามารถแยกออกจากน้ำทิ้งหลังจากการบำบัดแล้วได้ง่ายภายใต้สนามแม่เหล็ก อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมาก และยังสามารถปรับเปลี่ยน (modify) คุณสมบัติของอนุภาคแม่เหล็กเหล่านี้ได้ด้วย ทำให้งานวิจัยที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กและการประยุกต์ใช้ด้านต่างๆ ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก [21-39]

ดังนั้นคณะผู้วิจัยมีความสนใจในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดเล็ก (ระดับนาโนเมตร) ทั้งนี้เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับมาก อีกทั้งยังต้องการปรับเปลี่ยนคุณลักษณะโดยการเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยพอลิเมอร์ เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะอันตรายได้เพิ่มมากขึ้น โดยโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่างๆ ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน การเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยพอลิเมอร์ และการดูดซับโลหะ รวมทั้งการประยุกต์ใช้สำหรับการกำจัดโลหะในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นการลดมลพิษในน้ำทิ้งก่อนที่จะ

ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม จัดเป็นการควบคุมมลพิษได้อีกทางหนึ่ง จึงจัดเป็นการอนุรักษ์ธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมเพื่อโลกของเราอีกทางหนึ่งด้วย

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ต่างๆ ที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะอันตรายได้

1.2.2 เพื่อการประยุกต์ใช้ของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่พัฒนาขึ้นสำหรับการกำจัดโลหะอันตรายในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการได้

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

สำหรับโครงการวิจัยนี้มีขอบเขตในการศึกษาอยู่ 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ (งบประมาณปี 2558) ส่วนที่ 2 การประยุกต์ใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมขึ้นเพื่อดูดซับโลหะอันตราย ซึ่งได้ใช้โครเมียมเป็นต้นแบบในการศึกษา (งบประมาณปี 2558 และ 2559) และส่วนที่ 3 การถ่ายทอดแนววิธีการบำบัดน้ำทิ้งด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นนี้สู่กลุ่มเป้าหมาย (งบประมาณปี 2559)

สำหรับในปีงบประมาณ 2558 ขอบเขตของโครงการวิจัยมีดังนี้ คือ

ส่วนที่ 1: การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์

ส่วนที่ 1: การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์

การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

1.3.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมให้มีรูปร่างทรงกลม และมีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 5-50 นาโนเมตร เช่น อัตราการหยุดสารละลายแอมโมเนีย อุณหภูมิ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และอัตราการหมุนกวน (stirring effect) เป็นต้น

1.3.2 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะพื้นผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมขึ้น

การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โครเมียม

1.3.3 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์โครเมียมด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เช่น ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของสารเชิงซ้อนโครเมียม ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก และไดฟีนิลคาร์บาไซด์ รวมทั้งกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	ดัชนีชี้วัดความสำเร็จ
<ul style="list-style-type: none"> ● ได้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่มีขนาดอยู่ระหว่าง 5-50 นาโนเมตร เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับโลหะหนัก 	<ul style="list-style-type: none"> ● ผลการศึกษาและรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
<ul style="list-style-type: none"> ● มีผลงานวิจัยตีพิมพ์ 	<ul style="list-style-type: none"> ● อยู่ในขั้นตอนของการร่างต้นฉบับบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ลงในการประชุมวิชาการนานาชาติ PACCON 2016
<ul style="list-style-type: none"> ● การผลิตนินลิต 	<ul style="list-style-type: none"> ● ผลิตนินลิตในระดับปริญญาตรี จำนวน 8 คน คือ <ul style="list-style-type: none"> สำเร็จการศึกษาแล้ว จำนวน 5 คน <ul style="list-style-type: none"> - นางสาวชลธิชา ทองธรรมชาติ - นางสาวนันทิยา ทดแก้ว - นางสาวกัญนิภา ศิลาหน้าเที่ยง - นางสาวพรรณดี พงษ์จันทร์ - นางสาวกুমารี กรตุ้ม กำลังศึกษาอยู่ จำนวน 3 คน <ul style="list-style-type: none"> - นางสาวอุไรรัช ल्पโธสง - นางสาวเพชรลดา สัญชยานุกูล - นางสาวสุดารัตน์ พรเพชรไพบูลย์
<ul style="list-style-type: none"> ● การนำเสนอผลงานวิจัย 	<ul style="list-style-type: none"> ● อยู่ในขั้นตอนส่งบทความเพื่อเสนอเข้าร่วมพิจารณาการประชุมวิชาการนานาชาติ PACCON 2016

บทที่ 2

ทฤษฎี กรอบแนวความคิด และวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี และกรอบแนวความคิด

2.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์

วิธีสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็ก (Fe_3O_4) ที่ใช้กันอยู่มีหลายวิธี แต่จากเอกสารรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง [21-24] พบว่าวิธีที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และใช้อุปกรณ์ที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) [25-26] และจากรายงานการวิจัยของ Hong และคณะ [25] พบว่าการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยการใช้ NH_3 ในตัวทำละลายน้ำนั้นจะแสดงความเป็นแม่เหล็กที่ดีกว่าการใช้ NH_3 ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ หรือ $NaOH$ ในตัวทำละลายน้ำ ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้จึงต้องการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการนี้ (การตกตะกอนร่วม) โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ดังสมการเคมี (1) [24] และจากรูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนสำหรับโครงการวิจัยนี้



รูปที่ 2.1 แผนผังสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

2.1.2 การเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยพอลิเมอร์ต่างๆ

สืบเนื่องจากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง พบว่ามีรายงานวิจัยจำนวนมากที่ใช้ไคตินและไคโตซานเป็นเป็นตัวดูดซับโลหะ ทั้งนี้เพราะไคติน และไคโตซานมีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะได้ดี [14, 18, 27] ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการที่จะกำจัดโลหะในตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ และเพื่อให้ประสิทธิภาพของการดูดซับโลหะมีมากขึ้น จึงใช้วิธีการเคลือบอนุภาคแม่เหล็ก

นาโน (Fe_3O_4) ที่เตรียมขึ้นด้วยสารพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะมากขึ้น [28-29] นอกจากนี้ยังพบรายงานวิจัยของ Safdarian และคณะ [30] และ Wang และคณะ [31] ที่มีการใช้อะกาโรส (agarose) เคลือบที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนเพื่อใช้ในเพิ่มความเข้มข้น (preconcentration) สำหรับการวิเคราะห์พัลลาเดียม (Pd) และโคบอลต์ (Co) ตามลำดับ

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นในการดูดซับโลหะอันตราย โดยการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดนี้ คือ ไคโตซาน และอะกาโรส นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะอันตรายนี้

2.2 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องสำหรับโครงการวิจัยนี้ สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

2.2.1 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

Berger, P., และคณะ [25] ได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนอย่างง่าย ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ (1)



จากผลการทดลองพบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ได้มีขนาด ~ 100 นาโนเมตร และมีความเป็นแม่เหล็กที่ดี จากรูปที่ 2.2 แสดงอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้

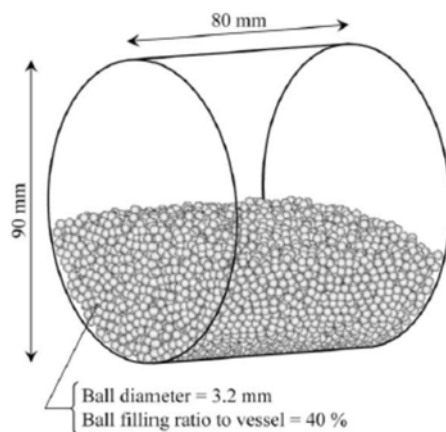


รูปที่ 2.2 ภาพถ่ายแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมขึ้น โดยการวางแท่งแม่เหล็กไว้ด้านล่างของภาชนะกระดาษที่บรรจุอนุภาคแม่เหล็กนาโน [25]

Hong และคณะ [26] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยตัวตกตะกอน (precipitant) ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ สารละลายแอมโมเนียในน้ำ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in water) และแอลกอฮอล์ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in alcohol) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในน้ำ (NaOH in water) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียในน้ำนั้นมีความเป็น

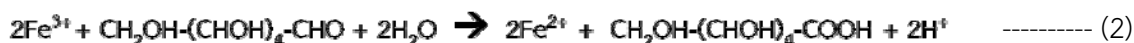
แม่เหล็กสูงที่สุด แม้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจะนานที่สุดก็ตาม ในขณะที่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในน้ำใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นที่สุด แต่พบว่าคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กไม่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายอื่นอีก 2 ชนิด นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายแอมโมเนียในแอลกอฮอล์มีขนาดเล็กที่สุด แต่ปัญหาที่สำคัญคือการรวมตัวของอนุภาคสูงที่สุดด้วย (high aggregation) ในรายงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของการเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยโซเดียมโอเลเอต (sodium oleate) จากการใช้ตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน พบว่าโซเดียมโอเลเอตสามารถเคลือบอยู่ที่ผิวของอนุภาคนาโนที่เตรียมจากสารละลายแอมโมเนียทั้งในน้ำและแอลกอฮอล์ได้ ในขณะที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถเคลือบได้

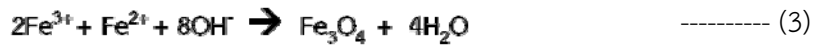
Iwasaki และคณะ [32] ได้นำเสนอวิธีการที่เรียกว่า high mechanical energy field ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นจะเกิดภายใต้อุปกรณ์ที่เรียกว่า ‘tumbling ball mill’ ซึ่งรายงานการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนนี้สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง ไม่จำเป็นต้องเพิ่มอุณหภูมิเหมือนวิธีการสังเคราะห์แบบเดิม เนื่องจากอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นนี้จะใช้แรงกลในการหมุนหรือโม่ ซึ่งจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น และจากรูปที่ 2.3 แสดงภาพจำลองอุปกรณ์ ‘tumbling ball mill’



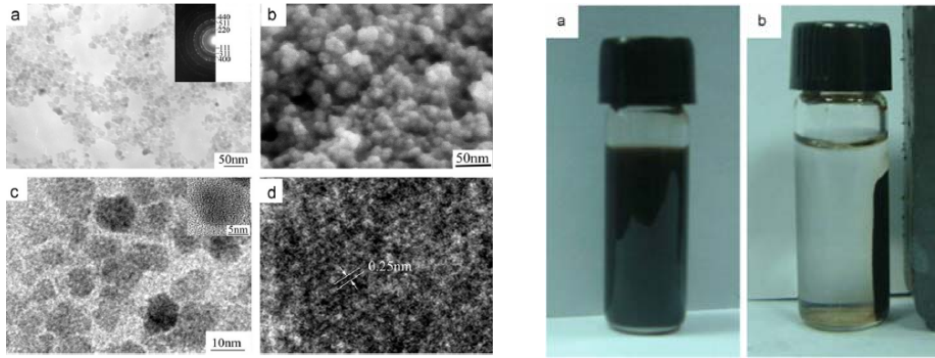
รูปที่ 2.3 ภาพจำลองอุปกรณ์ที่เรียกว่า ‘tumbling ball mill’ ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนสำหรับงานวิจัย [32]

Lu และคณะ [33] นำเสนอวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนแบบสะอาด (green synthesis) โดยการใช้ α -D-glucose เป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) และใช้กรดกลูโคนิก (gluconic acid) เป็นสเตบิไลเซอร์ โดยอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นจะเกิดจากการที่ Fe^{3+} ถูกรีดิวซ์ด้วย α -D-glucose ดังสมการที่ (2) จากนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยการใช้สารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เป็นตัวตกตะกอน ดังสมการที่ (3) จากรูปที่





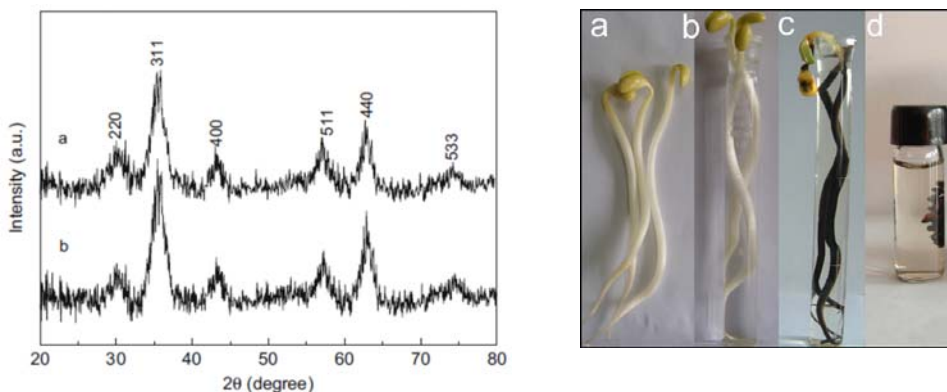
จากการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีที่น่าเสนอนี้ [33] พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม และมีขนาดประมาณ 12.5 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 2.4 (ซ้าย) ภาพถ่ายอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ถ่ายจากกล้อง TEM (a), SEM (b) และ HRTEM (c และ d)

(ขวา) ความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นที่ไม่มี (a) และมี (b) สนามแม่เหล็ก [33]

Cai และคณะ [21] นำเสนอการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยอาศัยถั่วงอก (soya bean sprouts) เป็นแม่แบบ (template) ภายใต้อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ จัดเป็นวิธีการสังเคราะห์แบบสะอาดอีกวิธีหนึ่ง นอกจากนี้ยังพบว่าวิธีที่น่าเสนอนี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย สะดวก ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีขนาดประมาณ 8 นาโนเมตร โดยอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้จะเกิดขึ้นบริเวณผิวและท่อลำเลียงน้ำของถั่วงอก ดังนั้นจึงทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดที่สม่ำเสมอ ดังแสดงดังรูปที่ 2.5 (ซ้าย)



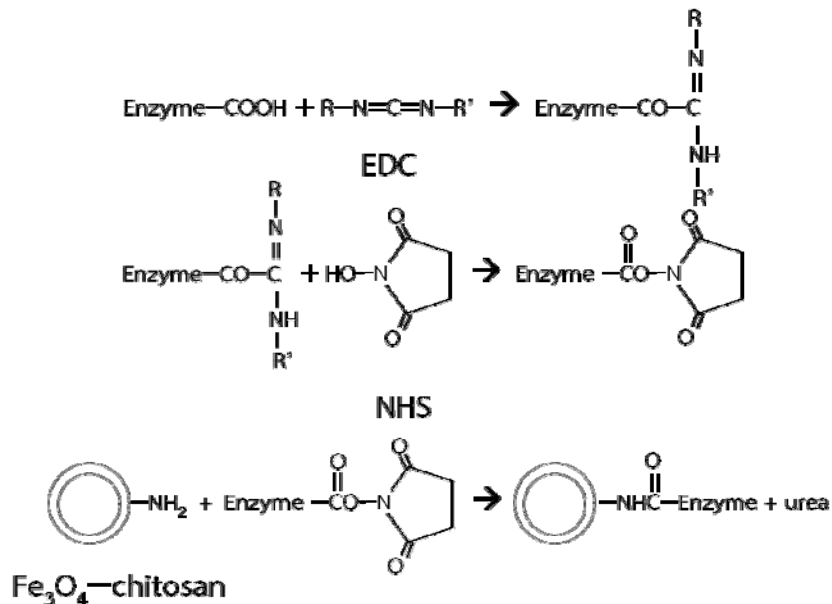
รูปที่ 2.5 (ซ้าย) การวิเคราะห์รูปแบบของอนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4 patterns) ด้วย XRD บริเวณท่อลำเลียงน้ำ (a) และผิว (b) ของถั่วงอก และ (ขวา) ภาพถ่ายแสดง (a) ถั่วงอก (b) ถั่วงอก/ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (c)

ถั่วงอก/Fe₃O₄ และ (d) บางส่วนของ ถั่วงอก/Fe₃O₄ ภายใต้สนามแม่เหล็ก โดยของเหลวในภาชนะบรรจุคือน้ำกลั่น [21]

2.2.2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยพอลิเมอร์และการประยุกต์ใช้

Mohammadi-Samani และคณะ [34] นำเสนอวิธีการเตรียมและเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยโคโตซานเพื่อใช้ในการขนส่ง (delivery) ตัวยา metrotrexate จากการทดลองพบว่าขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ ~10 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบความเป็นแม่เหล็กระหว่างอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซานและอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ไม่ได้เคลือบผลการทดลองพบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซานจะแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กลดลง ทั้งนี้เพราะอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซานแล้วจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้น และเมื่อโหลด (load) ด้วยตัวยา metrotrexate พบว่าขนาดของอนุภาคมีขนาดที่เพิ่มมากขึ้น (ขนาดเฉลี่ย ~152 นาโนเมตร) อย่างไรก็ตามแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้นก็เพียงพอต่อการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็ก ดังนั้นอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซานนี้จึงเป็นทางเลือกใหม่ที่ดีสำหรับการขนส่งตัวยา metrotrexate

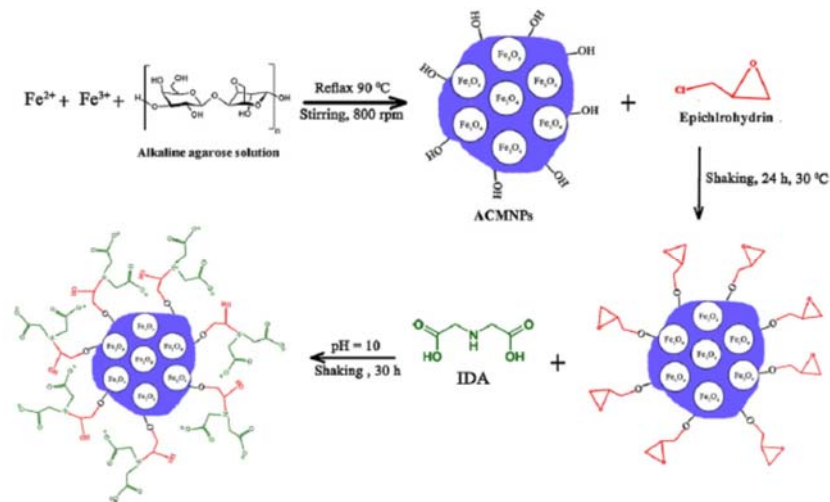
Kuo, C-H. และคณะ [35] นำเสนอการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซานมาตรึงด้วยเอ็นไซม์ไลเปส (lipase) เพื่อการประยุกต์สำหรับตัวทางชีวภาพ โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมสำหรับการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโน จากรูปที่ 2.6 แสดงขั้นตอนการตรึงเอ็นไซม์ไลเปสบนอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซาน โดยการใช้ N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) และ N-hydroxysuccinimide (NHS) เป็น coupling reagents ภายใต้อัตราส่วนโมลที่ 6.37 อัตราส่วนระหว่างเอ็นไซม์/อนุภาคแม่เหล็กนาโนเท่ากับ 0.73 (w/w) และระยะเวลาในการตรึงเท่ากับ 2.14 ชั่วโมง เป็นสภาวะที่เหมาะสม



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการตรึงเอ็นไซม์ไลเปสบนอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโคโตซาน [35]

Yuwei และคณะ [36] นำเสนอการสังเคราะห์และการวิเคราะห์คุณสมบัติของอนุภาคแม่เหล็กนาโนโคโตซาน โดยงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงวิธีการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีโคโตซานร่วมอยู่ด้วย จากนั้นค่อยๆ เติม 30% โซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดการตกตะกอนภายใต้สภาวะอาร์กอน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้แก่สารแขวนลอยพร้อมทั้งกวนสารตลอดเวลา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารแขวนลอยมาล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลายครั้ง แยกอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยการนำไปเซนต์ริฟจ์และเก็บอนุภาคแม่เหล็กนาโนนี้ในสภาวะสุญญากาศ และเมื่อนำไปศึกษาขนาดของอนุภาค พบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนมีขนาดอยู่ระหว่าง 8-40 นาโนเมตร และประสิทธิภาพในการดูดซับสำหรับทองแดงมีค่าเท่ากับ 35.5 มิลลิกรัมต่อกรัม นอกจากนี้พบว่าผลการดูดซับสอดคล้องกับไอโซเทอมของแลงเมียร์ อย่างไรก็ตามพบว่ากลไกการดูดซับของอนุภาคแม่เหล็กนาโนนี้ยังไม่มีข้อสรุปที่แน่นอน

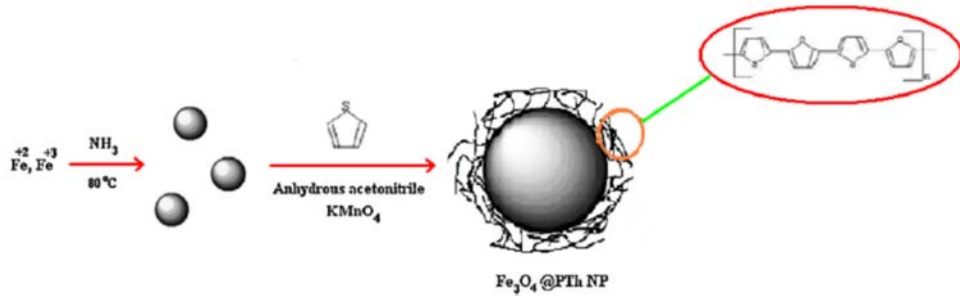
Safdarian และคณะ [30] นำเสนอประยุกต์ใช้ของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยอะกาโรสเพื่อการวิเคราะห์ฟัลลาเดียม ด้วยเครื่องปั่นกวนภายใต้สนามแม่เหล็ก (magnetic field agitation) โดยงานวิจัยนี้ได้นำเสนอการเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยอะกาโรส 2 วิธี คือ วิธีที่ 1 จะเป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนขึ้นมาก่อน จากนั้นทำการเคลือบด้วยอะกาโรส และวิธีที่ 2 จะทำการสังเคราะห์และเคลือบพร้อมกัน หรือที่เรียกว่า one-pot process และจากการเตรียมทั้งสองวิธีนั้นอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยอะกาโรสจะถูกกระตุ้นด้วย epichlorohydrin จากนั้นจะถูกนำมาปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน (functionalization) ด้วย imminodiacetic acid (IDA) โดยใช้เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จากนั้นล้างอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง แล้วเก็บใน 20% v/v เอทานอล โดยขั้นตอนการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนสำหรับงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์และเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยอะกาโรสเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ฟัลลาเดียม [30]

Tahmasebi และคณะ [37] นำเสนอการใช้ออนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วย polythiophene สำหรับการใช้เป็นตัวดูดซับในการสกัดชนิดเฟสของแข็ง (solid-phase extraction) เพื่อการประยุกต์ใช้

ในการวิเคราะห์สารเสริมสภาพพลาสติก (plastizier compounds) เช่น di-n-butyl phthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) และ dioctyl adipate (DOA) ในแหล่งน้ำธรรมชาติ โดยตรวจวัดด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออนเซชัน (GC-FID) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการสกัด เช่น ปริมาณของอนุภาคแม่เหล็กนาโน ระยะเวลาในการสกัด ความเข้มข้นของ NaCl และสถานะสำหรับการชะออกจากอนุภาคแม่เหล็กนาโน เป็นต้น และจากรูปที่ 2.8 แสดงขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วย polythiophene



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วย polythiophene [37]

Shashwat และคณะ [38] นำเสนอวิธีการใหม่สำหรับการกำจัดทองแดงจากสารละลายเอควียส โดยใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วย Gum arabic ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลิกของ Gum Arabic จะเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโน อย่างไรก็ตามพบว่าทั้งอนุภาคแม่เหล็กนาโนและอนุภาคแม่เหล็กนาโนสามารถดูดซับทองแดงได้ โดยผ่านการเกิดสารเชิงซ้อนของหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนและหมู่เอมีนของ Gum Arabic ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาเข้าสู่สภาวะสมดุลในการดูดซับเกิดใน 2 นาที ทั้งอนุภาคที่เคลือบและไม่เคลือบด้วย Gum Arabic และพบว่าค่าความเป็นกรดเบสที่เพิ่มขึ้นจะทำให้การดูดซับทองแดงของอนุภาคแม่เหล็กนาโนทั้งสองเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามพบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วย Gum Arabic สามารถดูดซับได้มากกว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ไม่ได้เคลือบ เมื่อศึกษาการคายการดูดซับ (desorption) พบว่าค่าความเป็นกรดเบสที่ต่ำจะทำให้ประสิทธิภาพในการคายการดูดซับดี ($\text{pH} \leq 2$)

Ge และคณะ [39] นำเสนอการกำจัดโลหะต่างๆ เช่น Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} และ Cu^{2+} ด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) และโคพอลิเมอร์ของ acrylic acid (AA) และ crotonic acid (CA). จากผลการทดลองพบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนมีความเป็นแม่เหล็กลดลงเมื่อเคลือบด้วยพอลิเมอร์ หรือโคพอลิเมอร์ (อนุภาคแม่เหล็กนาโน, อนุภาคแม่เหล็กนาโนเคลือบด้วย APS และ AA + CA: 79, 67 และ 52 emu/g ตามลำดับ) ทั้งนี้เพราะพอลิเมอร์มีเคลือบบนผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนนั้นไม่มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ดังนั้นจึงทำให้ความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคลดลง นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของค่าความเป็นกรดเบสที่มีต่อการดูดซับโลหะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนนี้ พบว่าค่าความเป็นกรดเบสที่ดีที่สุดคือ 5.5

จากความสำเร็จและที่มารวมทั้งการทบทวนวรรณกรรมที่กล่าวมาแล้วนั้น จะเห็นว่าแนวโน้มงานวิจัยเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้อุณหภูมิแม่เหล็กนาโนได้รับความนิยมเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้คณะผู้วิจัยมีความสนใจที่จะพัฒนาระบบการกำจัดโลหะในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ เช่น โคลโตซาน และอะกาโรส (ซึ่งยังไม่มีรายงานการศึกษานี้ในการประยุกต์ใช้สำหรับกำจัดโลหะในห้องปฏิบัติการ) โดยจะทำการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์นี้ให้มีขนาดและรูปร่างที่สม่ำเสมอ มีประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะสูง และมีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กเหมาะสมเพื่อแยกออกจากน้ำทิ้งได้ รวมทั้งสามารถนำอนุภาคแม่เหล็กกลับมาใช้ใหม่ได้ และสาเหตุที่เลือกโลหะโครเมียม และโคบอลต์ที่ใช้เป็นต้นแบบในการศึกษา ทั้งนี้เพราะโลหะทั้งสองนี้มีการใช้สำหรับการเรียนการสอนสำหรับวิชาปฏิบัติการเคมี (ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ม.บูรพา) และโลหะเหล่านี้เป็นโลหะอันตรายหากมีการปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงต้องการที่จะพัฒนาวิธีการกำจัดโลหะอันตรายนี้จากน้ำทิ้งในห้องปฏิบัติการด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นก่อนการปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม เพื่อเป็นการควบคุมมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ทางหนึ่งด้วย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 เครื่องมือ และสารเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องมือในขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) และการศึกษาลักษณะพื้นผิว และรูปร่างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนนี้ รวมทั้งขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์โครเมียมด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปี สำหรับสารเคมีที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้เป็นสารเคมีชนิดเกรดวิเคราะห์ (Analytical reagent grade : AR – grade) ทั้งหมดและน้ำกลั่นสำหรับการเตรียมสารละลายต่างๆ เป็นน้ำกลั่นชนิด Deionized distilled water ที่มีค่าความต้านทาน 18.2 เมกะโอห์ม โดยอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และบริษัทผู้ผลิต

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัท
• เครื่องชั่งละเอียด (4 ตำแหน่ง) Model RC 250 S	Scientific Promotion CO., LTD
• เครื่องกลั่นน้ำบริสุทธิ์ Easy pure LF	Barnstead
• เตาไฟฟ้า (Hot plate) รุ่น M 21/1	FramoGeratetechnik
• ตู้อบความร้อน (Hot Air Oven) รุ่น 1375 FX	Delta laboratory
• Vortex genie Z	Scientific Industries
• Peristaltic Pump drive รุ่น BT 100-2J	Precision pump CO.,LTD
• Ultrasonic cleaner รุ่น VGT-1620QTD	Guangdong GT Ultrasonic Industrial Co., Ltd
• Precision microliter pipette ขนาด 100-5,000 μ L	Gilson
• Micro pipettes ขนาด 100-1,000 μ L	Lebnet
• UV-Visible Spectroscopy รุ่น specord 210	Analytikjena
• Transmission electron microscopy (TEM)	JEM-2100/JEOL
• Infrared spectroscopy (IR spectroscopy)	Perkin elmer

ตารางที่ 3.2 สารเคมีและบริษัทผู้ผลิต

สารเคมี	บริษัท
• เฟอร์ริกคลอไรด์แอนไฮไดรึส (FeCl_3)	Fluka (chemika), Switzerland
• เฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรต ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	PanreacQuimica, Spain
• กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc.HCl)	Lobachemie, India
• สารละลายแอมโมเนีย 25 % (NH_3)	QReC, New Zealand
• กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4)	QReC, New Zealand
• โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	Lobachemie, India
• กรดอะซิติก (CH_3COOH)	QReC, New Zealand
• เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	ACI Labscan
• Potassium dichromate 99.9% ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Newhonte (Wuhan)
• Agarose	Solarbio, China
• 1,5-diphenylcarbazide ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)	Lobachemie, India
• Span 80	Fluka, Switzerland
• Cyclohexane	Merck KGaA, Darmstadt, Germany

3.2 การเตรียมสารเคมี

สำหรับการล้างเครื่องที่อนุภาคแม่เหล็กนาโน [43]

3.2.1 สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 25.00 มิลลิลิตร

ตวงสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc.HCl) ปริมาตร 4.1x มิลลิลิตร ลงในปิកเกอร์ที่มีน้ำกลั่นบรรจุอยู่ 20.9x มิลลิลิตรจากนั้นคนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.2.2 สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ปริมาตร 4.00 มิลลิลิตร

ชั่งเฟอร์ริกคลอไรด์แอนไฮไดรึสหนัก 0.648x กรัม ใส่ลงในปิกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเปิดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.0 โมลาร์ (จากข้อ 3.2.1) ปริมาตร 4.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในปิกเกอร์ที่บรรจุเฟอร์ริกคลอไรด์อยู่ แล้วคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.2.3 สารละลายเฟอร์รัสคลอไรด์เตตระไฮเดรตเข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

ซึ่งเฟอร์ริกคลอไรด์เตตระไฮเดรต 0.397x กรัม ใส่ลงในปิกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นเปิดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2.0 โมลาร์ (จากข้อ 3.2.1) ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในปิกเกอร์ที่บรรจุเฟอร์ริกคลอไรด์เตตระไฮเดรตอยู่ แล้วคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.2.4 สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ดวงสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น (25% w/w) ปริมาตร 5.3x มิลลิลิตร ลงในปิกเกอร์ที่บรรจุน้ำกลั่นปริมาตร 94.7x มิลลิลิตร จากนั้นคนจนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน

สำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

3.2.5 สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร

ดวงกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc.H₂SO₄) ปริมาตร 1.3x มิลลิลิตร ใส่ลงในปิกเกอร์ ที่มีน้ำกลั่นอยู่ ปริมาตร เท่ากับ 48.7x มิลลิลิตร คนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.10 สารละลายไดฟิซิลคาร์บาไซด์ (DPC) เข้มข้น 0.7 % w/v

ซึ่งไดฟิซิลคาร์บาไซด์หนัก 0.07x กรัม ใส่ในปิกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ที่บรรจุอะซิโตนปริมาตรประมาณ 10.0 มิลลิลิตร จากนั้นใช้แท่งแก้วคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารละลายดังกล่าวใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50.00 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยอะซิโตนจนถึงขีดบอกปริมาตร แล้วเขย่าให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.11 สารละลายโครเมียม(VI) เข้มข้น 17 ppm

ซึ่งโพแทสเซียมไดโครเมต (K₂Cr₂O₇) 0.005x กรัม ใส่ปิกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ดวงน้ำกลั่น 50.0 มิลลิลิตร ใส่ปิกเกอร์ที่บรรจุโพแทสเซียมไดโครเมต จากนั้นคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วถ่ายสารละลายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร

3.3.12 สารละลายโครเมียม (VI) เข้มข้น 10 ppm

เปิดสารละลายโครเมียม (VI) เข้มข้น 1,000 ppm ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

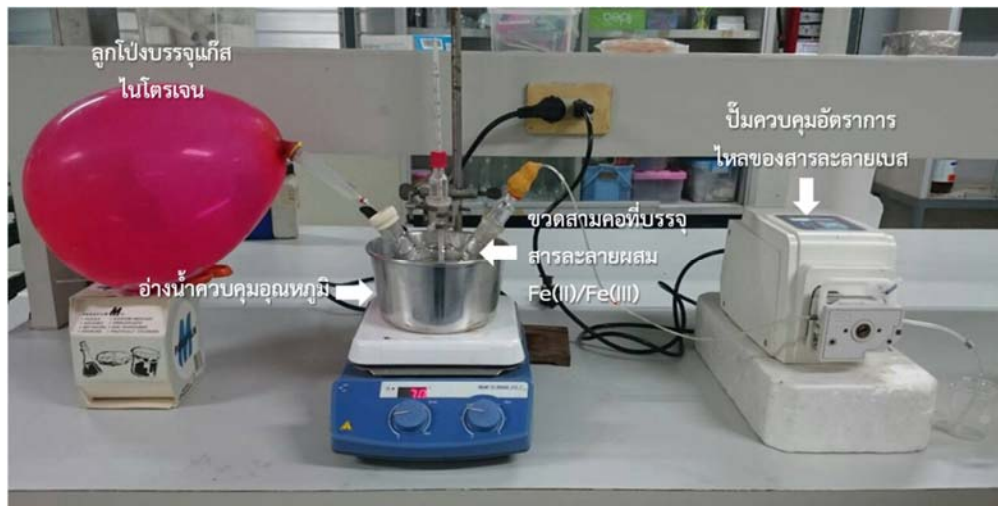
3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม [43]

3.3.1.1 การทดลองทั่วไป (General procedure)

นำสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 2.0 โมลาร์ ปริมาตร 4.00 มิลลิลิตร และสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร เทใส่ลงในขวดรูปสามคอขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่

แท่งแม่เหล็กกวนลงในขวดดังกล่าว แล้ววางในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิโดยทำการจัดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 จากนั้นทำการหยดสารละลายแอมโมเนีย เข้มข้น 0.7 โมลาร์ ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ด้วยปั๊มอัตโนมัติ (Peristaltic Pump) ลงในขวดสามคอที่บรรจุสารผสมระหว่างเฟอร์ริกและเฟอร์รัสคลอไรด์อยู่ ตั้งระบบทิ้งไว้ให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็นระยะเวลา 120 นาที ให้ความร้อนที่คงที่อยู่ตลอดเวลา และเมื่อครบกำหนด 120 นาที นำตะกอนที่ได้มากรอง แล้วล้างน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง ก่อนที่จะนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที แล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องในเดซิเคเตอร์จากนั้นเก็บในภาชนะปิด

จากขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่กล่าวข้างต้น สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังสมการที่ (3.1) (Patricia *et al.*, 1999)



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายการจัดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)

3.3.1.2 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม (Optimization)

(ก) ชนิดเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.1.1) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาชนิดของเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน มี 2 ชนิดคือ สารละลายแอมโมเนีย (พีเอช 10) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (พีเอช 13) ที่ความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.7 โมลาร์ โดยขณะทดลองได้กวนสารละลายที่อัตราการหมุนของแท่งแม่เหล็กกวนเท่ากับ 1,225 รอบต่อนาทีอัตราการหยดของเบส 15 มิลลิลิตรต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 120 นาที ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1

(ข) อัตราการหยดสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.1.1) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาอัตราเร็วสำหรับการหยดสารละลายแอมโมเนีย ดังนี้คือ 3, 6, 9, 15, 18, 24 และ 30 มิลลิลิตรต่อนาที โดยขณะทดลองได้กวนสารละลายที่อัตราการหมุน 1,225 รอบต่อนาที เบสที่ใช้คือแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์ และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 120 นาที ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2

(ค) อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.1.1) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยได้ทำการศึกษาทั้งหมด 4 อุณหภูมิ คือ 26 (อุณหภูมิห้อง), 50, 90 และ 120 องศาเซลเซียส โดยขณะทำการทดสอบได้ควบคุมอัตราการกวนสารละลายให้คงที่คือ 1,225 รอบต่อนาที อัตราการหยดสารละลายแอมโมเนีย (0.7 โมลาร์) 15 มิลลิลิตรต่อนาที และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ตามลำดับ ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4

(ง) อัตราการหมุนแท่งแม่เหล็กกวน

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.1.1) ขณะที่สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนจะต้องมีการหมุนกวนสารละลายอยู่ตลอดเวลา ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการศึกษาอัตราการหมุนแท่งแม่เหล็กกวนสารละลายที่เหมาะสม โดยทำการศึกษาที่อัตราเร็วดังนี้ 470, 720, 970 และ 1,225 รอบต่อนาที ด้วยอัตราการหยดสารละลายแอมโมเนีย (0.7 โมลาร์) ที่ 15 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ 90 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.5

(จ) พีเอชของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.1.1) ได้มีการศึกษาผลของพีเอชต่อการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยศึกษาค่าพีเอชสารละลาย 3 ค่า คือ 6, 8 และ 11 ตามลำดับ โดยขณะทดลองได้กวนสารละลายที่อัตราการหมุน 1,225 รอบต่อนาที อัตราการหยดแอมโมเนีย (0.7 โมลาร์) 15 มิลลิลิตรต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 120 นาที ซึ่งให้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.1

3.3.2 การตรวจวิเคราะห์โครเมียมด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี

3.3.2.1 การทดลองทั่วไป (General procedure)

นำสารละลายตัวอย่างปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 0.6 มิลลิลิตร และ 0.7 % (w/v) ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ 0.04 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ถึงขีดวัดปริมาตร เขย่าให้เป็นเนื้อเดียวกัน ทิ้งไว้ 5 นาที จะได้สารละลายสีม่วงแดง แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.3.2.2 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม (Optimization)

(ก) ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ทำการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟิโนลคาร์บาไซด์ โดยใช้สารละลายมาตรฐานโครเมียม 2 ความเข้มข้น คือ 0.07 และ 1.70 โมลาร์ ทำการทดลองตามวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.2.1) และปรับเปลี่ยนระยะเวลาที่ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาดังนี้ คือ 5 10 15 20 30 45 และ 60 นาที ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.8

(ข) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.2.1) ได้มีการศึกษาผลของความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่มีต่อค่าการดูดกลืนแสงของของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟิโนลคาร์บาไซด์ โดยได้ทำการศึกษาความเข้มข้นทั้งหมด 5 ความเข้มข้น ได้แก่ 0.1 0.5 1.0 3.0 และ 5.0 โมลาร์ ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.9

(ค) ความเข้มข้นของสารละลายไดฟิโนลคาร์บาไซด์

จากวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.2.1) ได้มีการศึกษาผลของความเข้มข้นสารละลายไดฟิโนลคาร์บาไซด์ที่มีต่อค่าการดูดกลืนแสงของของสารเชิงซ้อน โดยได้ทำการศึกษาความเข้มข้นทั้งหมด 4 ความเข้มข้น ได้แก่ 0.3 0.5 0.7 และ 1.0 % (w/v) ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.10

(ง) การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

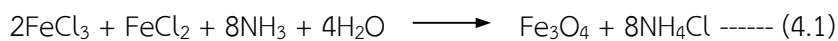
ทำการทดลองตามวิธีการทดลองทั่วไป (3.3.2.1) โดยใช้สารละลายมาตรฐานโครเมียมที่มีความเข้มข้น 0.05-2.0 โมลาร์ และใช้ค่าต่างๆ ที่สภาวะเหมาะสม ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.11

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปราย

4.1 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)

การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนในงานวิจัยนี้ได้อาศัยปฏิกิริยาการตกตะกอนร่วมของ Fe(II)/Fe(III) ตามรายงานวิจัยของ Patricia และคณะ (1999) โดยมีสมการในการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (4.1)



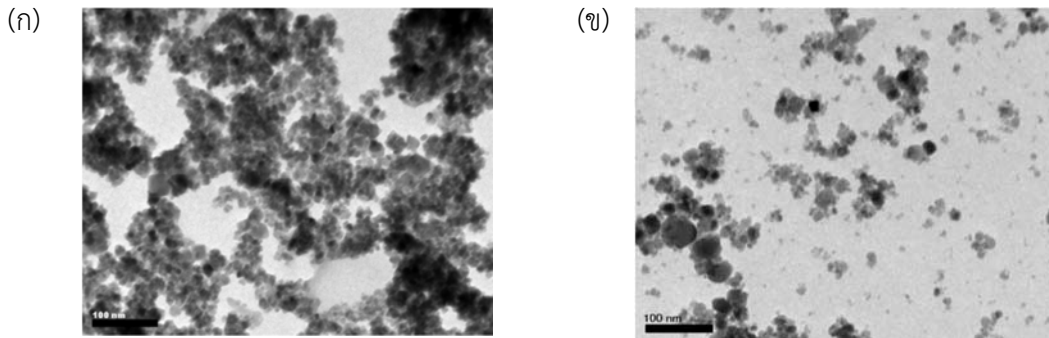
ซึ่งพบว่าที่สภาวะต่างๆ เช่นอัตราการหยดสารละลายเบสอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วในการหมุนแท่งแม่เหล็กวน ค่าพีเอชเบส และชนิดเบสที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้นล้วนแต่ส่งผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนทั้งสิ้น โดยจะส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคแม่เหล็กนาโนดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่างๆ ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน ดังนี้

4.1.1 ผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

(ก) ชนิดเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

จากวิธีการทดลองในหัวข้อ 3.3.1.2 (ก) ได้ทำการศึกษาชนิดของเบสที่ใช้ในปฏิกิริยาการตกตะกอนร่วมโดยชนิดเบสที่เลือกนำมาศึกษา ได้แก่ สารละลายแอมโมเนีย (พีเอช 10) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (พีเอช 13) ที่ความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.7 โมลาร์ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้เบสเป็นสารละลายแอมโมเนียจะได้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมดังรูปที่ 4.1(ก) ซึ่งมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 41.14 นาโนเมตร มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 14.89 นาโนเมตร และเมื่อใช้เบสเป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลมบาง มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 16.86 นาโนเมตร มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานประมาณ 4.74 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.1(ข)

จากผลการทดลองจะเห็นว่า การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนถ้าเบสที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่างชนิดกัน อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ได้จะมีรูปร่างลักษณะแตกต่างกัน ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกสารละลายแอมโมเนียเป็นเบสที่ใช้ในการทดลอง เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งเป็นลักษณะตามที่ต้องการ และลักษณะทรงกลมนี้จะมีพื้นที่ผิวที่มากกว่าลักษณะแผ่นบางด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงเลือกใช้สารละลายแอมโมเนียเป็นสารละลายเบสในการตกตะกอนร่วมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนต่อไป



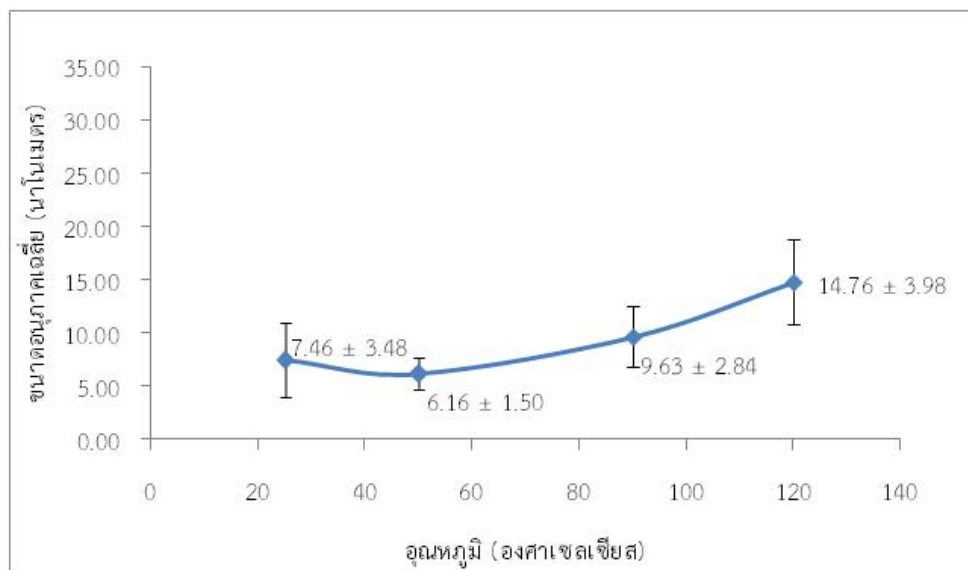
รูปที่ 4.1 ภาพจากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe(II)/Fe(III) โดยใช้สารละลายเบส (ก) สารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์ และ (ข) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.7 โมลาร์

(ข) อัตราการหยุดสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 0.7 โมลาร์

จากการทดลองในหัวข้อ 3.3.1.2 (ข) ได้ทำการศึกษาอัตราเร็วสำหรับการหยุดสารละลายแอมโมเนีย ดังนี้คือ 3, 6, 9, 15, 18, 24 และ 30 มิลลิลิตรต่อนาที จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราเร็วในการหยุดสารละลายเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กลงและมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่น้อยลง (ดังรูปที่ 4.2) อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดที่สม่ำเสมอมากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอนุภาค ดังรูปที่ 4.3 พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ มีการกระจายตัวที่ลดลงเมื่ออัตราเร็วในการหยุดสารละลายแอมโมเนียเพิ่มขึ้น ดังนั้นในการทดลองนี้ จึงเลือกอัตราเร็วในการหยุดสารละลายแอมโมเนียเท่ากับ 15 มิลลิลิตรต่อนาที ทั้งนี้เนื่องมาจากขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ ขนาดอยู่ในช่วงที่ต้องการ คือประมาณ 5-20 นาโนเมตร มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราเร็วในการหยุดสารละลายแอมโมเนียต่ำ (3-9 มิลลิลิตรต่อนาที) ถึงแม้ว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยอัตราการหยุดสารละลายแอมโมเนียมากขึ้น (18-30 มิลลิลิตรต่อนาที) จะได้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่มีขนาดเล็ก (ประมาณ 10-15 นาโนเมตร) แต่พบว่าที่อนุภาคแม่เหล็กนาโนยังมีขนาดอนุภาคเล็กจะไม่สามารถอยู่เป็นอนุภาคเดี่ยวได้ แต่จะเกาะกลุ่มกันหนาแน่น ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น จะทำให้พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งอาจส่งผลต่อการดูดซับโลหะที่ต้องการได้ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้เลือกอัตราการหยุดสารละลายแอมโมเนียที่ 15 มิลลิลิตรต่อนาที สำหรับการทดลองต่อไป

(ค) อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

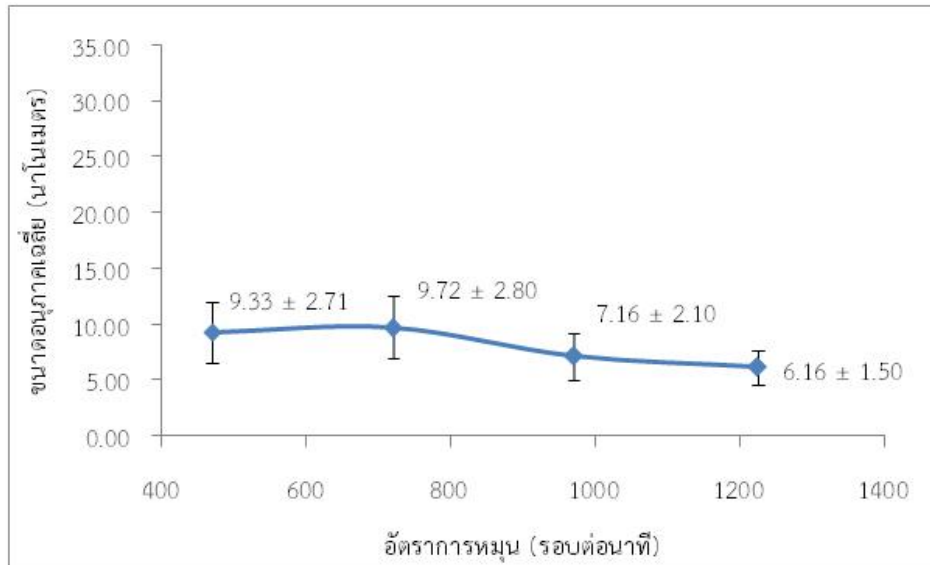
จากวิธีการทดลองที่ 3.3.1.2 (ค) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยได้ทำการศึกษาทั้งหมด 4 อุณหภูมิ คือ 26 (อุณหภูมิห้อง), 50, 90 และ 120 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.4 และในการทดลองนี้ได้เลือกใช้อุณหภูมิเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนในการทดลองต่อไป นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมินี้อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของขนาดต่ำที่สุดด้วย



รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนเฉลี่ยและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

(ง) อัตราการหมุนแท่งแม่เหล็กกวน

จากวิธีการทดลองที่ 3.3.1.2 (ง) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาอัตราการหมุนแท่งแม่เหล็กกวนสารละลายที่เหมาะสม โดยทำการศึกษาที่อัตราเร็วดังนี้ 470, 720, 970 และ 1,225 รอบต่อนาที จากผลการทดลองพบว่าที่อัตราการหมุนของแท่งแม่เหล็กกวนสารละลายเพิ่มขึ้นอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดที่เล็กลงและมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ลดลงเช่นเดียวกัน แสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนเฉลี่ยและอัตราสารหมุนของแม่เหล็กกวน

(จ) พีเอชของสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

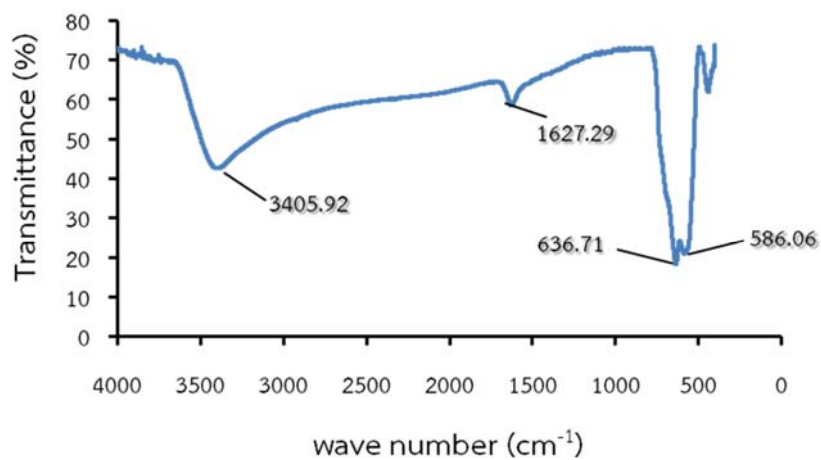
จากวิธีการทดลองที่ 3.3.1.2 (ง) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาค่าพีเอชของสารละลายที่มีผลต่อขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ โดยทำการศึกษาค่าพีเอช 3 ค่าดังนี้คือ 6, 8 และ 11 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าสารละลายที่พีเอช 6 ซึ่งมีสถานะเป็นกรดไม่สามารถเกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe(II)/Fe(III) ในขณะที่สารละลายพีเอช 8 และ 11 สามารถเกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe(II)/Fe(III) ได้ และอนุภาคแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็ก (น้อยกว่า 10 นาโนเมตร) และมีสีดำ เมื่อพิจารณาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานพบว่าที่สารละลายพีเอช 11 มีค่าน้อยกว่าที่สารละลายพีเอช 8 ดังตารางที่ 4.1 ดังนั้นสารละลายพีเอช 11 จึงถูกเลือกสำหรับการทดลองต่อไป

ตารางที่ 4.1 ผลพีเอชของสารละลายที่มีต่อขนาดอนุภาคแม่เหล็กนาโน

พีเอช	ขนาดเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
6	_*	_*
8	7.16	2.10
11	6.51	1.86

* ไม่เกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนร่วมระหว่าง Fe(II)/Fe(III) เป็นอนุภาคแม่เหล็กนาโน

จากรูปที่ 4.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้สอดคล้องกับหลายรายงานวิจัย [33, 44-45] จะเห็นว่าออกไซด์ของเหล็กจะขึ้นพีคที่ความถี่ต่ำกว่า 1000 cm^{-1} ซึ่งในนี้ขึ้นที่ 636.71 cm^{-1} และ 586.06 cm^{-1} (Fe-O) และพีคที่ 3405.92 cm^{-1} คือ พีคของ OH-stretching อาจเกิดจากการไฮโดรไลซ์ของพื้นผิวของ Fe_3O_4 เกิดเป็น $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ และ FeOOH ได้ [33] และสำหรับรูปที่ 4.7 เป็นภาพถ่ายแสดงอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้หลังผ่านการอบ (รูปที่ 4.7 (ก)) และอยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก (รูปที่ 4.7 (ข))



รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะเหมาะสมที่ศึกษา

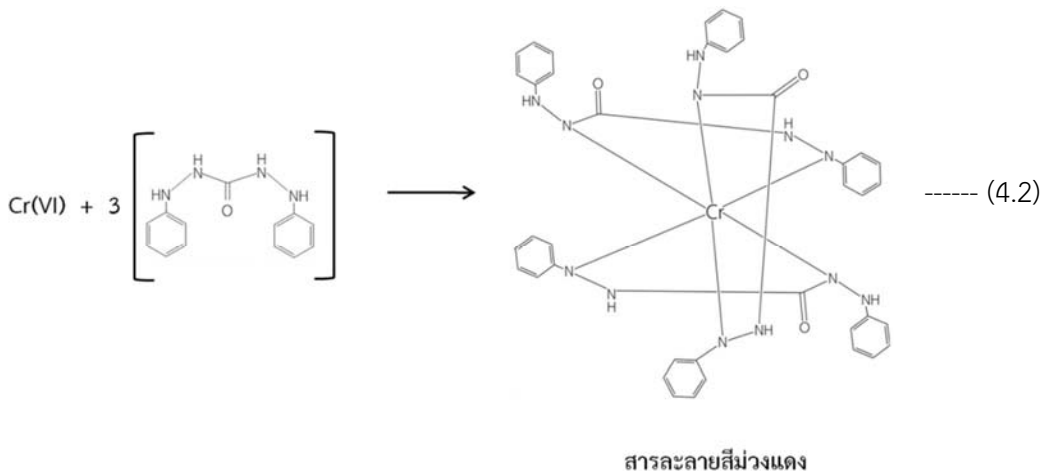


รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่สังเคราะห์ได้ (ก) หลังผ่านการอบ และ (ข) อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก

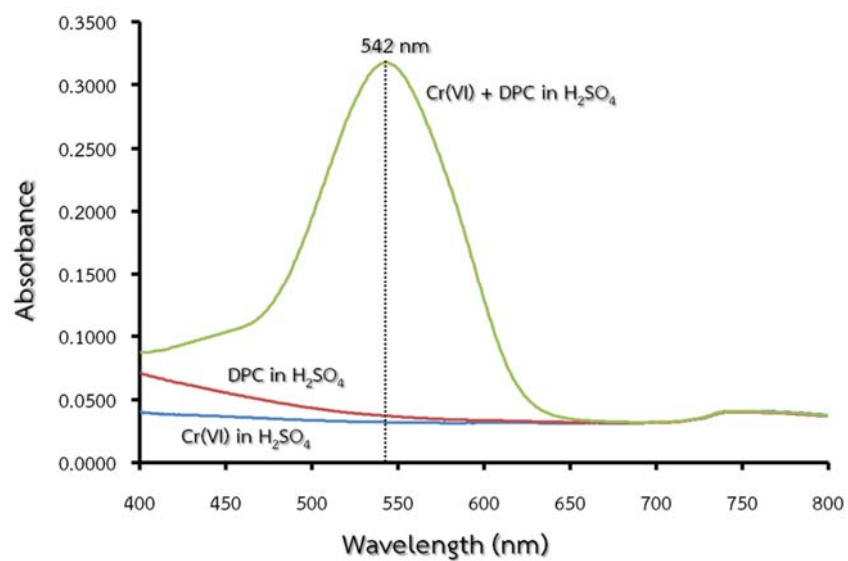
4.1.2 การตรวจวิเคราะห์โครเมียมด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี

(ก) การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง

ผลการทดลองศึกษาหาความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์ พบว่าโครเมียม (Cr(VI)) สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไดฟีนิลคาร์บาไซด์ให้สารเชิงซ้อนสีม่วงแดง (ปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.8) ให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 545 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.9 ซึ่งใช้เป็นความยาวคลื่นสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณของโครเมียมต่อไป



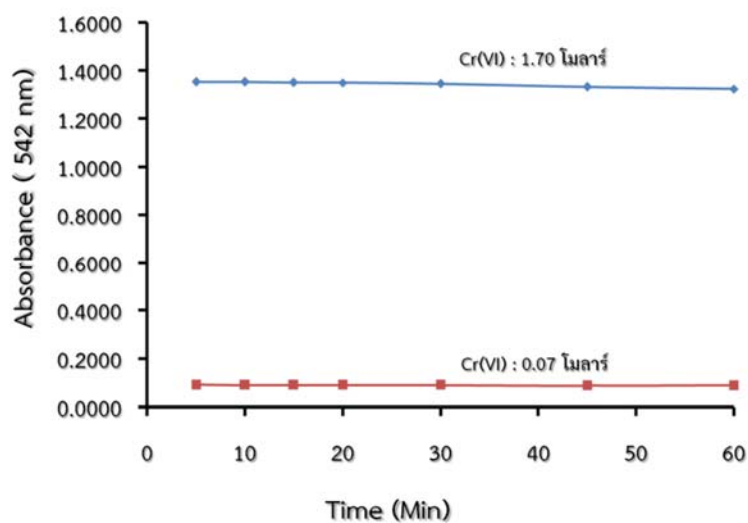
รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโครเมียม (VI) และ 1,5- ไดฟีนิลคาร์บาไซด์



รูปที่ 4.9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์

(ข) ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

จากผลการศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเกิดสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (3.3.2.2 (ก)) โดยทำการศึกษาดังแต่ 5-60 นาที พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนที่มีความยาวคลื่น 545 นาโนเมตร มีค่าไม่แตกต่างกันทั้งโครเมียมที่มีความเข้มข้น 0.07 โมลาร์ และ 1.70 โมลาร์ ดังรูปที่ 4.10 ดังนั้นระยะเวลาที่ 5 นาที จึงถูกเลือกเป็นระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการทดลองต่อไป

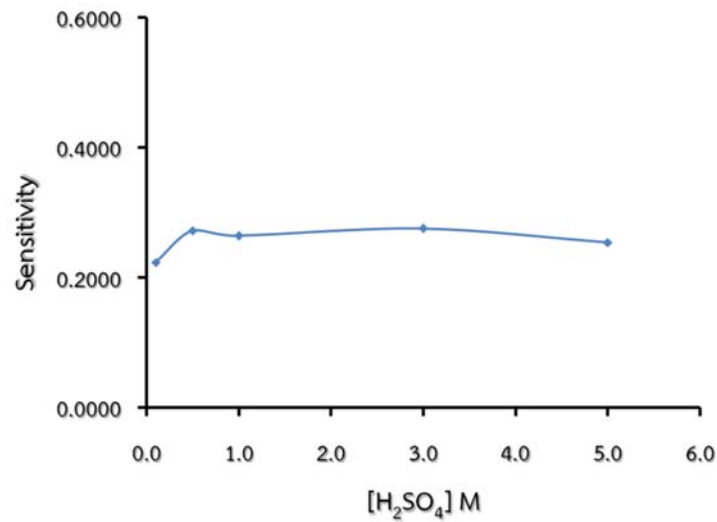


รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

(ค) ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก

จากผลการศึกษาความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่มีต่อค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (3.3.2.2 (ข)) โดยทำการศึกษาความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก คือ 0.1 0.5 1.0 3.0 และ 5.0 โมลาร์ ตามลำดับ เปรียบเทียบความสัมพันธ์กับสภาพไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) พบว่าค่าสภาพไวในการวิเคราะห์ที่มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.2228 ± 0.0001 เป็น 0.2719 ± 0.0002 ที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ เป็น 0.5 โมลาร์ ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกจาก 0.5-5.0 โมลาร์ พบว่าค่าสภาพไวในการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกันมาก ดังรูป 4.11 ทั้งนี้เนื่องจากสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์จะเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่เป็นกรด (พีเอช<2) [46] จากการศึกษาพบว่าสารละลายเกือบทุกความเข้มข้นมีค่าพีเอชต่ำกว่า 2 ยกเว้นที่ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกเท่ากับ 0.1 โมลาร์ (พีเอชสารละลายเท่ากับ 2.07) ดังนั้นในการทดลองนี้ได้เลือกความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกที่ 0.5 โมลาร์

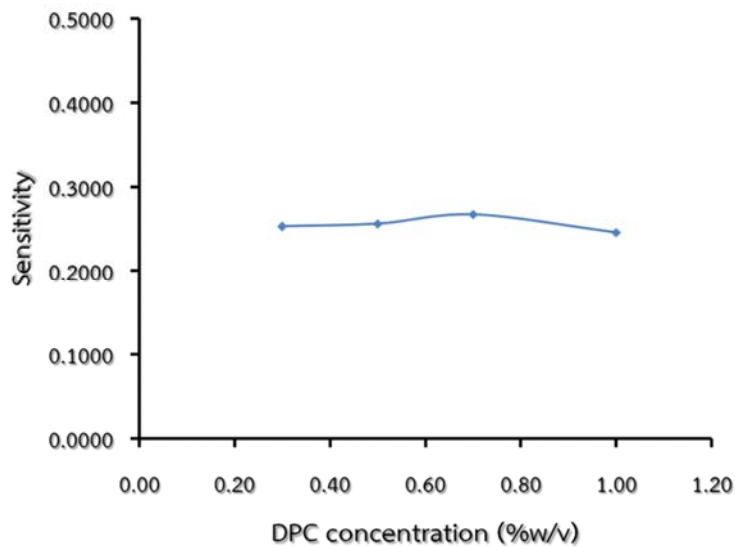
เนื่องจากให้ค่าสภาพไวในการวิเคราะห์สูงและไม่แตกต่างจากความเข้มข้นอื่น อีกทั้งใช้ปริมาณของกรดซัลฟิวริกน้อยอีกด้วย



รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวในการวิเคราะห์และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก

(ง) ความเข้มข้นของสารละลายไดฟีนิลคาร์บาไซด์

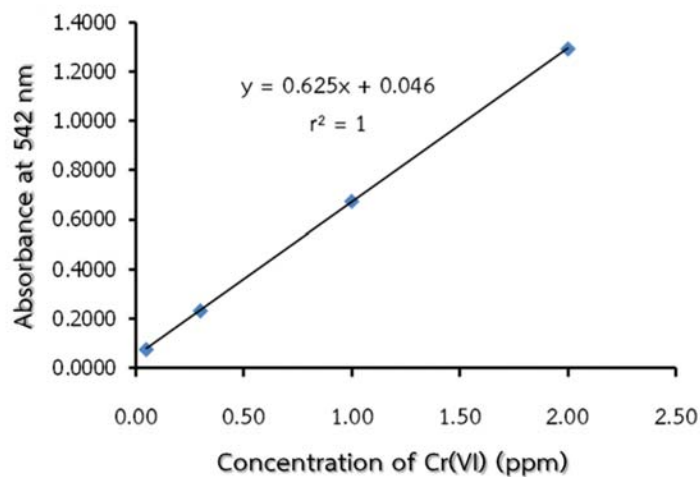
จากการศึกษาผลความเข้มข้นของสารละลายไดฟีนิลคาร์บาไซด์ที่มีต่อสภาพไวในการวิเคราะห์ โดยทำการศึกษาที่ความเข้มข้นต่างกัน คือ 0.3 0.5 0.7 และ 1.0 %w/v ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายไดฟีนิลคาร์บาไซด์เป็นสารรีเอเจนต์ที่ใช้ในการเกิดสารเชิงซ้อนโครเมียมไดฟีนิลคาร์บาไซด์ซึ่งต้องมีการใช้ในปริมาณที่มากเกินไป และจากผลการศึกษาพบว่าทุกความเข้มข้นที่ใช้ศึกษานั้น ให้สภาพไวในการวิเคราะห์ไม่แตกต่างกัน (รูปที่ 4.12) ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของสารละลายไดฟีนิลคาร์บาไซด์ที่ความเข้มข้น 0.7 %w/v สำหรับการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวในการวิเคราะห์และความเข้มข้นของสารละลาย 1,5-ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (DPC)

(จ) การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์โครเมียม พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นโครเมียมเท่ากับ 0.05-2.0 ppm ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) เท่ากับ 1.000 และสมการเส้นตรงคือ $y = 0.625x + 0.046$ สำหรับตัวอย่างกราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์โครเมียมนี้ แสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์โครเมียม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุดูดซับ (adsorbent) ในการกำจัดโลหะจากน้ำทิ้งในห้องปฏิบัติการนี้ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4)

พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
● ชนิดเบส	NaOH, NH_4OH	NH_4OH
● อัตราการหยดสารละลายแอมโมเนีย (mL min^{-1})	3-30	15
● อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	อุณหภูมิห้อง, 50-120	50
● อัตราการหมุนแท่งแม่เหล็กกวน (rpm)	470-1,225	1,225
● พีเอชของสารละลาย	6,8 และ 11	11

5.2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์โครเมียม

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวิเคราะห์โครเมียม (VI) โดยการทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับ 1,5 ไดฟีนิลคาร์บาไซด์ (DPC) และตรวจวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (specord 210, Analytikjena) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวิเคราะห์โครเมียม (VI)

พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด (nm)		542
ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (min)	5-60	5
ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก (M)	0.1-5.0	0.5
ความเข้มข้นของสารละลายฟีนิลคาร์บาไซด์ (%w/v)	0.3-1.0	0.7

นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณโครเมียม พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ระหว่างความเข้มข้นของโครเมียม 0.05-2.00 ppm ที่สัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) เท่ากับ 1 และสมการเส้นตรงมีค่าเท่ากับ $y = 0.625x + 0.0046$

5.2 ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับงานวิจัยขั้นต่อไป

จากรายงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนได้ขนาดตามต้องการ อีกทั้งได้สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวิเคราะห์โครเมียมเรียบร้อยแล้ว ดังนั้นสำหรับงานวิจัยที่จะทำในขั้นต่อไปมีดังนี้

- ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบอนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยโคโตซานและอะกาโรสเพื่อทำการดูดซับโครเมียม
- ศึกษาสภาวะการนำกลับมาใช้ใหม่ของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดในการดูดซับโครเมียม
- ประยุกต์ใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมได้เพื่อการจัดโครเมียมในตัวอย่างน้ำเสียจากห้องปฏิบัติการ

5.3 ผลผลิต

สำหรับผลผลิตที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ในปีงบประมาณ 2558 มีดังนี้

- การนำเสนอผลงานวิจัย: อยู่ในขั้นตอนส่งบทความเพื่อเสนอเข้าร่วมพิจารณาการประชุมวิชาการนานาชาติ PACCON 2016

- มีผลงานวิจัยตีพิมพ์: (ก) อยู่ในขั้นตอนของการร่างต้นฉบับบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ลงในการประชุมวิชาการนานาชาติ PACCON 2016

(ข) อยู่ในขั้นตอนของการร่างต้นฉบับบทความวิจัยเพื่อตีพิมพ์ลงในวารสาร

- การผลิตนิสิต: •ผลิตนิสิตในระดับปริญญาตรี จำนวน 8 คน คือ

สำเร็จการศึกษาแล้ว จำนวน 5 คน

- นางสาวชลธิชา ทองธรรมชาติ
- นางสาวนันทิยา ทดแก้ว
- นางสาวกัญนิภา ศิลาหน้าเที่ยง
- นางสาวพรรณดี พงษ์จันทร์
- นางสาวกุมารี กรตุ้ม

กำลังศึกษาอยู่ จำนวน 3 คน

- นางสาวอุไรรัช ลบโธสง
- นางสาวเพชรลดา สัญชยานุกูล
- นางสาวสุตารัตน์ พรเพชรไพบูลย์

บรรณานุกรม

- [1] Qdaisa, H.A. & Moussab, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*, 164, 105-110.
- [2] Ipek, U. (2005). Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination*, 174, 161-169.
- [3] Mohsen-Niaa, M., Montazerib, P. & Modarressc, H. (2007). Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217, 276–281.
- [4] Petersková, M., Valderrama, C., Gibert, O. & Cortina, J.L. (2012). Extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis concentrate using selective sorbents. *Desalination*, 286, 316–323.
- [5] Mohammadia, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M. & Razmia, A. (2005). Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 41, 73–82.
- [6] Mohammadi, T., Razmi, A. & Sadrzadeh, M. (2004). Effect of operating parameters on Pb^{2+} separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination*, 167, 379-385.
- [7] Juang, R-S., Lin, S-H. & Wang, T-Y. (2003). Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin. *Chemosphere*, 53, 1221–1228.
- [8] Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56, 91–106.
- [9] Oncel, M.S., Muhcu, A., Demirbas, E. & Kobya, M. (inpress). A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- [10] Fu, F. & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- [11] อัญชูลี เลิศสงคราม. (2554). การดูดซับโลหะหนักโดยวิธีทางชีวภาพ. *วารสารเพื่อการวิจัยและพัฒนา องค์การเภสัชกรรม*, 3, 17-22.
- [12] Vijayaraghavan, K. & Balasubramanian, R. (in press). A comparative evaluation of sorbents for the treat of complex metal-bearing laboratory wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

- [13] Cochrane, E.L., Lu, S., Gibb, S.W. & Villaescusa, I. (2006). A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 198-206.
- [14] An, H.K., Park, B.Y. & Kim, D.S. (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 35, 3551-3556.
- [15] Lo, S-F., Wang, S-Y., Tsai, M-J. & Lin, L-D. (2012). Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 1397-1406.
- [16] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. & Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 87, 129-132.
- [17] Celis, J., Amadeo, N.E. & Cukierman, A.L. (2009). In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 217-223.
- [18] Lu, S., Gibb, S.W. & Cochrane, E. (2007). Effective removal of zinc ions from aqueous solution using crab carapace biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 208-217.
- [19] Wang, F.Y., Wang, H. & Ma, J.W. (2010). Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-coat adsorbent–bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 300-306.
- [20] Iqbal, M. & Ashiq, M.N. (2007). Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B*, 139, 57-66.
- [21] Cai, Y., Shen, Y., Xie, A., Li, S. & Wang, X. (2010). Green synthesis of soya bean sprouts-mediated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2938-2943.
- [22] Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y. & Chen, J. (2007). Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 314, 274–280.
- [23] Vijayakumar, R., Koltypin, Y., Felner, I. & Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. *Materials Science and Engineering A286*, 101–105.
- [24] Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T. & Osaka, T. (2007). Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 274–280

- [25] Berger, P., Adelman, N.B., Beckman, K.J., Campbell, D.J., Ellis, A.B. & Lisensky, G.C. (1999). Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. *Journal of Chemical Education*, 76, 943-948.
- [26] Hong, R., Li, J., Wang, J. & Li, H. (2007). Comparison of schemes for preparing magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *China Particuology*, 5, 186-191.
- [27] Gupta, V.K. & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- [28] Li, G-Y., Jiang, Y-R., Huang, K-L., Ding, P. & Chen, J. (2008). Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 446, 451-456.
- [29] Peng, Q., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Yang, C. & Zhang, J. (2010). Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 676-682.
- [30] Safdarian, M., Hashemi, Payman & Adeli, Mohsen. (2013). One-step synthesis of agarose coated magnetic nanoparticles and their application in the solid phase extraction of Pd(II) using a new magnetic field agitation device. *Analytica Chimica Acta*, 274, 44-50.
- [31] Wang, Y., Luo, X., Tang, J., Hu, X., Xu, Q. & Yang, C. (2012). Extraction and preconcentration of trace levels of cobalt using functionalized magnetic nanoparticles in a sequential injection lab-on-valve system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 713, 92-96.
- [32] Iwasaki, T., Kosaka, K., Yabuuchi, T., Watano, S., Yanagida, T. & Kawai, T. (2009). Novel mechanochemical process for synthesis of magnetite nanoparticles using coprecipitation method. *Advanced Powder Technology*, 20, 521–528
- [33] Lu, W., Shen, Y., Xie, A. & Zhang, W. (2010). Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 22, 1828–1833.
- [34] Mohammadi-Samani, S., Miri, R., Salmanpour, M., Khalighian, N., Sotoudeh, S. & Erfani, N. (2013). Preparation and assessment of chitosan-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for controlled delivery of methotrexate. *Research in Pharmaceutical Science*, 8, 25-33.

- [35] Kuo, C-H., Lui, Y-C., Chang, C-M.J., Chen, J-H., Chang, C. & Shieh, C-J. (2012). Optimum conditions for lipase immobilization on chitosan-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2538-2545.
- [36] Yuwei, C. & Jianlong, W. (2011). Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168, 286-292.
- [37] Tahmasebi, E., Yamini, Y., Moradi, M. & Esrafil, A. (2013). Polythiophene-coated Fe_3O_4 superparamagnetic nanocomposite: synthesis and application as a new sorbent for solid-phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, 770, 68– 74.
- [38] Shashwat, S., Banerjee & Chen, D-H. (2007). Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 147, 792–799.
- [39] Ge, F., Li, M-M., Ye, H. & Zhao, B-X. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 211– 212, 366– 372.
- [40] Fernández, P.M., Figueroa, L.I.C. & Fariña, J.I. (2010). Critical influence of culture medium and Cr(III) quantification protocols on the interpretation of Cr(VI) bioremediation by environmental fungal isolates. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206, 283–293.
- [41] Morris, D.F.C. & Short E.L. (1962). Stability constants of cobalt(II) chloride complexes. *Electrochimica Acta*, 7, 385-391.
- [42] ประกาศกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ฉบับที่ 3. (2539). ประกาศในราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 113 ตอนที่ 13 เรื่อง กำหนดมาตรฐานควบคุมการระบายน้ำทิ้งจากแหล่งกำเนิดประเภทโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม, กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, กรุงเทพฯ.
- [43] ชลธิชา ทองธรรมชาติ (2556). การกำจัดโครเมียม (VI) ในน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ ด้วยอนุภาคแม่เหล็กนาโนเคลือบด้วยอะการโรสพอลิเมอร์. ภาคนิพนธ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ปีการศึกษา 2556
- [44] Cai, Y., Shen, Y., Xie, A., Li, S., Wang, X. (2010). Green synthesis of soya bean sprouts-mediated superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2938-2943.
- [45] Zhang, X., Niu, H., Pan, Y., Shi, Y., Cai, Y. (2011). Modifying the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles with C18/ NH_2 mixed group to get an efficient sorbent for anionic organic pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107-112.

- [46] Balasubramanian, S. and Pugalenth, V. (1999). Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. *Talanta*, 50, 457–467.