

การพัฒนาตัวดูดซับอนุภาคแม่เหล็กสำหรับการดูดซับโพลีไซคลิกอะโรมาติก
ไฮโดรคาร์บอน โดยใช้การขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นของพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ์
พอลิอะนิลีนและกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

DEVELOPMENT OF MAGNETIC SOLID-PHASE EXTRACTION FOR
ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING
LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF POLY(AMIDOAMINE)
DENDRIMER/POLYANILINE/GRAPHENE OXIDE QUANTUM DOTS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2567

KMITL-2024-SC-M-012-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF MAGNETIC SOLID-PHASE EXTRACTION FOR
ADSORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING
LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF POLY(AMIDOAMINE)
DENDRIMER/POLYANILINE/GRAPHENE OXIDE QUANTUM DOTS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2024
KMITL-2024-SC-M-012-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2024

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาตัวดูดซับอนุภาคแม่เหล็กสำหรับการดูดซับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยใช้การขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นของพอลิอะมิโนเอมีนเดนไดเมอร์ พอลิอะนิลีนและกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท
ชื่อนักศึกษา	รัชนก การะเกด
รหัสประจำตัว	64605095
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมีประยุกต์)
ภาควิชา	เคมี
พ.ศ.	2567
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์. ดร.เอกรัฐ เดชศรี

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์วัสดุดูดซับแม่เหล็กที่มีประสิทธิภาพของพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโนเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$) สำหรับการสกัดด้วยเฟสของแข็ง (Magnetic Solid-Phase Extraction, MSPE) ถูกนำมาใช้ในการดูดซับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในแหล่งน้ำ (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) โดยวัสดุดูดซับแม่เหล็กที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงคุณสมบัติในการดูดซับที่ดีเยี่ยมสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบ PAHs อีกทั้งยังแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกเท่ากับ $17.457 \text{ emu g}^{-1}$ ซึ่งเพียงพอสำหรับการใช้งานของ MSPE สภาวะที่เหมาะสมที่ส่งผลต่อกระบวนการดูดซับและคายซับ เช่น เวลาในการดูดซับ เวลาในการคายซับ ปริมาณตัวดูดซับ ชนิดของสารละลายสำหรับใช้เป็นตัวคายซับ ปริมาตรของสารละลายใช้สำหรับคายซับ และปริมาตรตัวอย่างน้ำได้ทำการศึกษา คุณลักษณะในการดูดซับสารประกอบ PAHs เช่น Fluoranthene, Acenaphthene, Phenanthrene และ Pyrene ด้วยวิธีสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูงร่วมกับระบบตรวจวัดค่าการเรืองแสง ภายใต้วิธีการที่พัฒนาขึ้นและสภาวะที่เหมาะสม พบว่าวัสดุดูดซับแม่เหล็กที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงค่าความเป็นเส้นตรงในการดูดซับสารประกอบ PAHs ในช่วงความเข้มข้น $10 - 1,000 \text{ ng mL}^{-1}$ มีขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดอยู่ในช่วง $1.92 - 4.25 \text{ ng mL}^{-1}$ และมีร้อยละค่าคืนกลับอยู่ในช่วง $93.6 - 96.5$ อีกทั้งยังให้ค่าการเพิ่มความเข้มข้น (Enrichment factors) ที่มากถึง 185 มากไปกว่านั้นวัสดุดูดซับที่พัฒนาขึ้นยังสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 10 ครั้ง โดยยังคงมีประสิทธิภาพในการสกัดสารประกอบ PAHs ที่แม่นยำ ($\text{RSDs} \leq 5.35 \%$) ในงานวิจัยนี้ยังประสบความสำเร็จในการใช้วัสดุดูดซับที่พัฒนาขึ้นในการทดสอบกับน้ำตัวอย่างจริง โดยให้ร้อยละค่าคืนกลับสูงถึง $81.2 - 106.2\%$ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าวิธีการการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับอนุภาคแม่เหล็กนาโนนี้ มีความทน (Robustness) ที่สูง ไม่ถูกรบกวนโดยตัวรบกวนต่างๆ ในตัวอย่างน้ำ จากคุณสมบัติเหล่านี้และภายใต้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะที่เหมาะสมในการสกัดวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO สามารถใช้เป็นเครื่องมือในการสกัดสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างน้ำได้อย่างรวดเร็วและแม่นยำ

คำสำคัญ: พอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท พอลิอะนิลีน พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ การสกัดด้วยเฟสของแข็งแม่เหล็ก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title: Development of Magnetic Solid-Phase Extraction for Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Layer-By-Layer Assembly of Poly(Amidoamine)Dendrimer/Polyaniline/Graphene Oxide Quantum Dots

Student Name: Ratchanok Karaket

Student ID: 64605095

Degree: Master of Science (Chemistry)

Department: Chemistry

Year: 2024

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ekarat Detsri

Abstract

An efficient magneto-adsorbent composed of polyaniline blend poly(amidoamine) dendrimers modified graphene oxide quantum dots and magnetic Fe_3O_4 particles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO) for magnetic solid-phase extraction (MSPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water was synthesized. $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO exhibited exceptional adsorption property for most PAHs analytes. The nanocomposite sorbent demonstrated a ferromagnetic behavior of $17.457 \text{ emu g}^{-1}$, which is adequate for subsequent use in MSPE. Key parameters affecting the processes of adsorption and desorption, including the sorbent amount, vortex adsorption time, vortex extraction time, sample volume, a solvent for desorption and the solvent volume were all examined and optimized. The performance of MSPE using $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO as adsorbent for four PAHs, including fluoranthene, acenaphthene, phenanthrene and pyrene were studied through high performance liquid chromatography equipped with spectrofluorometer. Under the optimal conditions, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO showed a wide linearity of $10 - 1,000 \text{ ng mL}^{-1}$, low detection limit (LOD) ranging from $1.92 - 4.25 \text{ ng mL}^{-1}$ and high accuracy (recoveries of $93.6 - 96.5\%$). Enrichment factors up to 185 were achieved. Furthermore, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO exhibited good recyclability (10 times reuse, $\text{RSDs} \leq 5.35\%$), while maintaining its high efficiency in the extraction of PAHs. The proposed method was successfully applied for environmental samples. Recoveries ranging from $81.2 - 106.2\%$ were obtained, indicating a low matrix effect and the robustness of the optimized MSPE method.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Based on these features and under the optimal extraction conditions, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ was demonstrated to be a successful tool for the rapid and sensitive extraction of PAHs in the samples.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Graphene oxide quantum dots, Polyaniline, Poly(amidoamine) dendrimers, Magnetic solid phase extraction



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีเนื่องจากได้รับความกรุณาและความเมตตาจากรศ.ดร. เอกรัฐ เดชศรี และ ผศ.ดร. อัจฉรงค์ เมธาวิสรเสริญ ดิฉันขอขอบพระคุณอาจารย์ทั้งสองท่านเป็นอย่างยิ่งที่ได้ให้ความรู้ ความเมตตา คำแนะนำ ตลอดจนสถานที่และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำงานวิจัย และทำให้งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณประธานกรรมการและคณะกรรมการวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำและให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบคุณพี่ ๆ นักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี ที่อำนวยความสะดวกทั้งสถานที่ อุปกรณ์และสารเคมีต่าง ๆ โดยเฉพาะพี่ ๆ นักวิทยาศาสตร์ตึก SC01 ที่ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณเพื่อนๆ นักศึกษาระดับปริญญาโทและปริญญาเอกที่คอยรับฟัง ให้กำลังใจดิฉันเสมอ โดยเฉพาะนายหนที เลิศพิริยะสกุลกิจ และ นายอัครรัฐ ชัดตริยะ ที่คอยให้คำปรึกษาและอยู่ข้าง ๆ เสมอ

สุดท้ายขอขอบคุณครอบครัวของดิฉันทุกท่านที่คอยเป็นกำลังใจให้ดิฉันสามารถดำเนินงานวิจัยและจัดทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จ

รัชนก การะเกด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 สารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) ..	4
2.1.1 แหล่งที่มาของสารประกอบ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	5
2.1.2 การปนเปื้อนสารประกอบ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในสิ่งแวดล้อม	5
2.1.3 ความเป็นพิษของสารประกอบ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	6
2.2 อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Magnetic Nanoparticles, MNPs)	7
2.3 กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (Graphene oxide quantum dot, QGO)	12
2.4 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)	18
2.4.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน	20
2.5 พอลิอะมิโดเอมีน เดนไดรเมอร์ (Poly(amidoamine) Dendrimer, PAMAM)	25
2.6 การสังเคราะห์วัสดุผสม (Composite materials)	26
2.6.1 การสังเคราะห์ด้วยคลื่นเสียง (Ultrasonication)	26
2.6.2 คลื่นความร้อนไมโครเวฟ (Microwave radio)	27
2.6.3 การขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-layer deposition technique)	29
2.7 กระบวนการดูดซับ (Adsorption)	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 การสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก (Magnetic Solid Phase Extraction; MSPE).....	33
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	36
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงาน	42
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.2 สารเคมี	43
3.3 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization) ...	44
3.3.1 ความเข้มข้นของสารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน.....	44
3.3.2 พิสูจน์เอกลักษณ์สารละลาย PANI-PSS.....	44
3.4 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	45
3.4.1 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	45
3.4.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยวิธีทางเคมีร่วมกับคลื่นไมโครเวฟ.....	45
3.4.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของกราฟีนออกไซด์และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	47
3.5 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน.....	48
3.5.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคแม่เหล็กนาโน.....	48
3.6 สังเคราะห์วัสดุดูดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (PANI-PAMAM-GOQ@Fe ₃ O ₄).....	48
3.6.1 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิอะนิลีนและพอลิอะมิโดเอมีน	49
3.6.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุดูดซับวัสดุดูดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	49
3.7 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของวัสดุดูดซับสำหรับการดูดซับและคายซับพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	50
3.7.1 ศึกษาปริมาณของตัวดูดซับที่เหมาะสมของมลพิษสารอินทรีย์	50
3.7.2 ศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการคายซับ (Desorption).....	50
3.7.3 ศึกษาเวลาการดูดซับที่เหมาะสมของสารมลพิษอินทรีย์ถาวร.....	51
3.7.4 ศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ	51
3.7.5 ศึกษาปริมาตรตัวทำละลายที่เหมาะสมของสารละลายการคายซับ	51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ยืมได้เห็นว่าไม่เหมาะสมต่อการนำ

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7.6	ศึกษาปริมาตรตัวอย่างที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัด	51
3.8	การศึกษาประสิทธิภาพและคุณลักษณะของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น.....	52
3.8.1	ศึกษาความเป็นเส้นตรง (Linearity).....	53
3.8.2	ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)	53
3.8.3	ความสามารถในการใช้ซ้ำ (Recyclability).....	54
3.8.4	ประสิทธิภาพในการสกัด (Enrichment factor, EF).....	54
3.8.5	ค่าการคืนกลับของการสกัด (Extraction recoveries, ER%).....	54
3.8.6	ความจำเพาะของวัสดุดูดซับ	55
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	56
4.1	ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization)	58
4.1.1	การศึกษาความเข้มข้นของ Poly(4-styrenesulfonic acid) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PANI-PSS ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค.....	60
4.1.2	การศึกษาค่าคงที่การแตกตัวของ PANI-PSS (pKa value).....	62
4.2	การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	65
4.2.1	การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	66
4.2.2	การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยเทคนิคคลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ	67
	การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท	67
4.2.3	การพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนออกไซด์ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	69
4.3	การสังเคราะห์วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโน (Fe ₃ O ₄) พอลิอะนิลีน/พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO)	72
4.3.1	การสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ (PANI-PSS/PAMAM).....	72
4.3.2	การสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (PANI-PAMAM-GOQ)	73
4.3.3	วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโน (Fe ₃ O ₄) พอลิอะนิลีน/พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO).....	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยใช้วัสดุ ดูดซับ พอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมีโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	79
4.4.1 การศึกษาปริมาณวัสดุดูดซับที่เหมาะสม	79
4.4.2 การศึกษาเวลาที่ใช้สำหรับคายซับ	80
4.4.3 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ	80
4.4.4 การศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ	80
4.4.5 การศึกษาปริมาตรของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ	81
4.4.6 การศึกษาปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง.....	81
4.5 การศึกษาคุณลักษณะเด่นของวัสดุดูดซับ อนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมีโดเอมีนเดน ไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ในการสกัดสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน	84
4.6 การศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของอนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมีโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	88
4.7 การประยุกต์ใช้วัสดุดูดซับในการสกัดสารประกอบ PAHs ในแหล่งน้ำตัวอย่าง	88
4.8 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ	90
บทที่ สรุปลผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	94
ภาคผนวก	100
ภาคผนวก ก.....	101
ภาคผนวก ข.....	105
ประวัติผู้เขียน.....	116

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของ PAHs.....	4
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	43
ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้น (mM) Aniline:APS:PSS ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization)	44
ตารางที่ 3.3 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์	45
ตารางที่ 3.4 ศึกษาความเข้มข้นของกรดไนตริก ในการสังเคราะห์กราฟีนคอนดักตอม.....	46
ตารางที่ 3.5 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์กราฟีนคอนดักตอม.....	46
ตารางที่ 3.6 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนออกไซด์ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท.....	47
ตารางที่ 3.7 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์อนุภาคแม่เหล็กนาโน	48
ตารางที่ 3.8 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์	49
ตารางที่ 3.9 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่สกัดได้ด้วยเทคนิคเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูงร่วมกับระบบวัดค่าการเรืองแสง	52
ตารางที่ 4.1. เปรียบเทียบค่าคงที่การแตกตัว (pKa) ของ PANI-PSS ด้วยวิธี pH-Dependent absorbance curve เปรียบเทียบกับ Henderson-Hasselbalch plot	64
ตารางที่ 4.2 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับและคายซับของ Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO.....	83
ตารางที่ 4.3 คุณลักษณะของวัสดุดูดซับ Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO ในการสกัดสารประกอบ PAHs	86
ตารางที่ 4.4 ตารางเปรียบเทียบวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นเทียบกับงานวิจัยต่างๆ.....	87
ตารางที่ 4.5 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับในน้ำตัวอย่าง.....	89
ตารางที่ 4.6 พารามิเตอร์ของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ PAHs ด้วยวัสดุ Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO.....	93

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 การแพร่กระจายโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	6
รูปที่ 2.2 XRD pattern ของอนุภาคแม่เหล็กนาโน Fe ₃ O ₄ ที่มีการตกตะกอนในสถานะเบสที่ต่างกัน	8
รูปที่ 2.3 TEM ของ Fe ₃ O ₄ NPs สังเคราะห์โดยเบสที่ต่างกัน Fe ₃ O ₄ -NH ₄ OH (a1) and Fe ₃ O ₄ -NaOH (b1)	9
รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน	9
รูปที่ 2.5 กราฟแสดงการศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ของ Iron oleate (C ₅₄ H ₉₉ FeO ₆)	10
รูปที่ 2.6 ภาพ TEM ของ Fe ₃ O ₄ ที่ศึกษาความเข้มข้นที่ต่างกันของสารตั้งต้น Iron oleate/Oleic acid : 2 (Reaction 1), 1 (Reaction 2), 0.67 (Reaction 3), 0.5 (Reaction 4), 0.4 (Reaction 5) อัตราส่วนโมล	11
รูปที่ 2.7 XRD pattern ของอนุภาคเหล็กนาโน (Fe ₃ O ₄ nanoparticles) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน: (200 °C, 300 °C, 400 °C).....	12
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของกราฟีนควอนตัมดอท	13
รูปที่ 2.9 กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทด้วยคลื่นความร้อนไมโครเวฟ	14
รูปที่ 2.10 FT-IR สเปกตรัมของ กราฟีนออกไซด์ (GO), กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (GQOs), และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (rGQOs).....	15
รูปที่ 2.11 กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยวิธีการสังเคราะห์จากบนลงล่าง [19]...	16
รูปที่ 2.12 TEM แสดงลักษณะทางกายภาพของ กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค	16
รูปที่ 2.13 กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยวิธีการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน.....	17
รูปที่ 2.14 การศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและค่าการเรืองแสงของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท	18
รูปที่ 2.15 โครงสร้างของพอลิอะนิลีน	18
รูปที่ 2.16 โครงสร้างต่างๆ ของพอลิอะนิลีน	19
รูปที่ 2.17 SEM ของ ฟิล์ม PANI : (a) PANI/HCl; (b) PANI/HClO ₄ ; (c) PANI/H ₂ SO ₄ ; (d) PANI/p-TSA; (e) PANI/H ₃ PO ₄ and (f) PANI/PA	21
รูปที่ 2.18 ลักษณะทางกายภาพ ตรวจสอบด้วย SEM ของ polyaniline composite ที่สังเคราะห์ด้วยแสงที่แตกต่างกัน (A) UV synthesis, (B) visible light synthesis and (C) รังสีเอ็กซ์.....	22
รูปที่ 2.19 โครงสร้างเรโซแนนซ์แบบต่างๆ ของเรดิคัลประจุของพอลิอะนิลีน	23
รูปที่ 2.20 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีน	24
รูปที่ 2.21 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.22 ค่าการดูดกลืนแสงของพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาคโดย
 อาศัยเฟส 2 เฟสที่แตกต่างกันประกอบด้วยวัฏภาคน้ำ (Aqueous phase) และ วัฏภาคตัวทำละลาย
 อินทรีย์ (Organic phase) ภายใต้การศึกษาสภาวะความเข้มข้นของ PSS25

รูปที่ 2.23 โครงสร้าง PAMAM dendrimer26

รูปที่ 2.24 (a) FT-IR สเปกตรัมของ และ (b) XRD pattern ของ Fe₃O₄, TAPT, TFPA, วัสดุดูดซับ
 Fe₃O₄@TAPT-TFPA-COF.....27

รูปที่ 2.25 FT-IR สเปกตรัมของ MCM-41 และ วัสดุคอมโพสิต (NH₂-MCM-41).....28

รูปที่ 2.26 การสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น.....29

รูปที่ 2.27 UV-vis สเปกตรัม ของ (PDDA/MWCNTs) 10 layers assembled บน quartz slide30

รูปที่ 2.28 (A) FT-IR สเปกตรัมในการเตรียม DES, (B) ภาพ FE-SEM ของ Fe₃O₄@PMDP, (C) คุณสมบัติ
 ความเป็นแม่เหล็กของ Fe₃O₄@PMDP, (D) ระบายผลึก XRD ของ Fe₃O₄@PMDP.....34

รูปที่ 2.29 FT-IR สเปกตรัมของ MNPs และ PSt@MNPs (A).....35

รูปที่ 2.30 ปัจจัยที่ผลต่อการดูดซับของวัสดุดูดซับ (A) pH ของสารละลายตัวอย่าง; (B) ปริมาณตัวดูดซับ; (C)
 เวลาสำหรับการคายซับ; (D) ชนิดสารละลายสำหรับคายซับ; (E) ปริมาตรสารละลายสำหรับคายซับ และ
 (F) เวลาสำหรับการคายซับ36

รูปที่ 2.31 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุ Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites37

รูปที่ 2.32 TEM ของ (A) GO, (B) Fe₃O₄, (C) Fe₃O₄/GO38

รูปที่ 2.33 แสดงวิธีการดูดซับ สารประกอบ PAHs และ N-PAHs ด้วย Magnetic polyaniline modified
 graphene oxide.....39

รูปที่ 2.34 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุ Graphene oxide modified magnetic polyamidoamide
 dendrimers และการตรวจวิเคราะห์สารประกอบ PAHs.....40

รูปที่ 2.35 ภาพ TEM ของ (A) MNPs@PAMAM-G2.0@GO และ (B) MNPs@PAMAM-G2.040

รูปที่ 2.36 ปัจจัยที่ผลต่อการดูดซับของวัสดุดูดซับ (A)ปริมาณตัวดูดซับ; (B) ชนิดสารละลายสำหรับคายซับ;
 (C) ปริมาตรสารละลายสำหรับคายซับ; (D) เวลาสำหรับการคายซับ; (E) เวลาสำหรับการคายซับ; (F)
 pH ของสารละลายตัวอย่าง41

รูปที่ 4.1 (A1-A3) กระบวนการสังเคราะห์วัสดุดูดซับแม่เหล็ก Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO และ (A4)
 กระบวนการดูดซับ57

รูปที่ 4.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีน59

รูปที่ 4.3 แสดงการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค สำหรับการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน60

รูปที่ 4.4 (A) UV-vis spectrum ของ Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonic acid): PANI-PSS ภายใต้
 การศึกษาความเข้มข้นของ PSS ในกระบวนการสังเคราะห์ PANI ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏ
 ภาค และ (B) ภาพ TEM ของ PANI-PSS.....61









รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัม ของ (A) PSS, (B) PANI, และ (C) PANI-PSS62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.6 ค่าศักย์ซีต้า ของ PANI-PSS ที่ pH 1-11.....	62
รูปที่ 4.7. (A) สเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของ PANI-PSS ที่ pH ต่างๆ (B) กราฟค่า pH และ ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550 และ 770 nm และ (C) สมการเส้นตรงของ $\log[(\text{AHA}-\text{Ai})/(\text{Ai}-\text{AA})]$ และ pH.....	65
รูปที่ 4.8 ปฏิกริยาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	66
รูปที่ 4.9 ปฏิกริยาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ด้วยวิธีออกซิเดชันทางเคมีร่วมกับการใช้คลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ	67
รูปที่ 4.10 สเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (A) ผลของความเข้มข้นกรด $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (B) ผลของความเข้มข้น H_2O_2 , ผลของเวลา, (D) ผลของกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ ในการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท	69
รูปที่ 4.11 ค่าการดูดกลืนแสงของ (A) Graphite, graphene oxide and graphene oxide quantum dots, FT-IR สเปกตรัมของ (B1) Graphite และ (B2) Graphene oxide, และ ภาพ TEM ของ (C1) Graphene oxide (C2) Graphene oxide quantum dots.....	71
รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PANI-PSS/PAMAM สังเคราะห์ที่ความเข้มข้น PAMAM ต่างๆ (0.00-0.05 %w/v.)	73
รูปที่ 4.13. FT-IR สเปกตรัม (A) PANI-PSS/PAMAM dendrimers, (B) PANI-PSS/PAMAM-QGO	73
รูปที่ 4.14. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมีโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (PANI-PAMAM-GOQ) ที่ความเข้มข้น QGO ต่างๆ (0.01, 0.02, 0.03 %w/v).....	74
รูปที่ 4.15 FT-IR สเปกตรัม (A) อนุภาคนาโนแม่เหล็ก Fe_3O_4 และ (B) วัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO	77
รูปที่ 4.16 XRD pattern of (A) Magnetic Fe_3O_4 and (B) Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO	77
รูปที่ 4.17 FESEM ของ A) อนุภาคเหล็ก แมกนีไทต์ Fe_3O_4 , (B) วัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO and (C) Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental maps (C, N, O, and Fe) ตรวจสอบในวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO.....	78
รูปที่ 4.18 คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ด้วยเทคนิค VSM ของ (A) อนุภาคเหล็กนาโน Fe_3O_4 และ (B) วัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO	78
รูปที่ 4.19 ความเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ของ (A) อนุภาคเหล็กนาโน Fe_3O_4 และ (B) วัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO.....	79
รูปที่ 4.20 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของวัสดุดูดซับ (A) ปริมาณตัวดูดซับ , (B) ผลของเวลาการดูดซับ, (C) ผลของเวลาการคายซับ, (D) ชนิดสารละลายสำหรับการคายซับ, (E) ปริมาตรของสารละลายคายซับ และ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(F) ปริมาตรตัวอย่าง: : กำหนดให้  = Acenaphthene (C ₁₂ H ₁₀),  = Phenanthrene (C ₁₄ H ₁₀),  = Fluoranthene (C ₁₆ H ₁₀) and  = Pyrene (C ₁₆ H ₁₀).....	82
รูปที่ 4.21 โครมาโตแกรม และ กราฟมาตรฐาน ของ (A) Acenaphthene (C ₁₂ H ₁₀), (B) Phenanthrene (C ₁₄ H ₁₀), (C) Fluoranthene (C ₁₆ H ₁₀) And (D) Pyrene (C ₁₆ H ₁₀).....	84
รูปที่ 4.22 การนำกลับมาใช้ใหม่ของ Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO สำหรับการดูดซับPAHs: โดย กำหนดให้  = Acenaphthene (C ₁₂ H ₁₀),  = Phenanthrene (C ₁₄ H ₁₀),  = Fluoranthene (C ₁₆ H ₁₀) and  = Pyrene (C ₁₆ H ₁₀).....	88
รูปที่ 4.23 กราฟแสดงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงคีมัย ในการดูดซับสารประกอบ PAHs ด้วย ตัวดูดซับ Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO	91
รูปที่ 4.24 กราฟแสดงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรุนดลิชในการดูดซับสารประกอบ PAHs ด้วยตัวดูดซับ Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO.....	92



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Polycyclic aromatic hydrocarbons ; PAHs) จัดอยู่ในสารมลพิษอินทรีย์ถาวร (Persistent Organic Pollutants) ซึ่งประกอบไปด้วยวงอะโรมาติกตั้งแต่ 2 วง ขึ้นไป PAHs เป็นสารประกอบที่ไม่ชอบน้ำ โดยแหล่งกำเนิดหลักของสารประกอบ PAHs เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงรถยนต์ การทำอาหาร รวมไปถึงการเกิดไฟไหม้ป่า เป็นต้น สารประกอบ PAHs สามารถพบได้ในสิ่งแวดล้อมทั้ง น้ำ ดิน และอากาศ โดยมนุษย์ได้รับ สารประกอบ PAHs ทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น การสูบบุหรี่ การกินอาหาร และการสัมผัสโดยตรง สารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษสูงสามารถก่อให้เกิดโรคมะเร็ง รวมไปถึงการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม ทำให้ สารประกอบ PAHs เป็นที่กังวลของทั่วโลก ซึ่งหน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมของสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Agency) ตระหนักถึงความอันตรายจึงกำหนดให้สารประกอบ PAHs ให้เป็นสารพิษที่ควรให้ความสำคัญอันดับต้นๆ [1]

ด้วยเหตุนี้ การวิเคราะห์สารประกอบ PAHs ที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมจึงมีความจำเป็นอย่างมาก ในปัจจุบันการวิเคราะห์สารประกอบ PAHs นิยมใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง (High Performance Liquid Chromatography) ร่วมกับระบบตรวจวัด เช่น แมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry) [2] แมสสเปกโตรเมตรีแบบคู่ควบ (Tandem mass spectrometry) [3] ไดโอดอาร์เรย์ (Diode array) [4] และระบบตรวจวัดการเรืองแสง (Fluorescence spectrophotometry) [5] โดยทั่วไปการปนเปื้อนของสารประกอบ PAHs ในสิ่งแวดล้อม จะมีระดับการปนเปื้อนที่ต่ำ ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยระบบการเตรียมตัวอย่างแบบปกติเช่น การสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลว การสกัดด้วยเฟสของแข็ง ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการสกัด การสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก (Magnetic Solid Phase Extraction ; MSPE) ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถสกัดสารตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และง่าย จากรายงานการวิจัยของ Han และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการสกัดสารประกอบ PAHs จากตัวอย่างน้ำโดยใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนร่วมกับกราฟีนออกไซด์ จากการทดลองมีการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของวัสดุดูดซับ เช่น ปริมาณตัวดูดซับ เวลาในการดูดซับ เวลาในการคายซับ ชนิดสารละลายที่ใช้สำหรับคายซับ เป็นต้น อนุภาคแม่เหล็กนาโนชนิดนี้พบว่าให้ค่าการคืนกลับอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ (76.8 – 103.2 %) โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดในช่วง 0.09–0.19 ng mL⁻¹ กลุ่มวิจัยของ Tong และคณะ [7] ได้ปรับปรุงพื้นผิวใช้อนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยใช้พอลิเอมีน สำหรับการดูดซับสารประกอบ PAHs ในแหล่งน้ำ โดยวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้น มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 42.914 m²g⁻¹ จากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับพบว่าให้ค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด อยู่ระหว่าง 0.11–0.9 ng L⁻¹ มากไปกว่านั้นยังมีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการเพิ่มความเข้มข้น (Enrichment factors) ระหว่าง 151.1-190.2 และ Manousi และคณะ [8] ได้พัฒนาพอลิอะนิลีนกราฟีนออกไซด์ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}-\text{PANI}$) ในการประยุกต์ใช้เป็นการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก สำหรับตรวจวัด PAHs และ N-PAHs ในแหล่งน้ำ ซึ่งตัวดูดซับที่พัฒนาขึ้นมาทำให้ประสิทธิภาพและค่าการคืนกลับที่สูงและมีขนาดรูพรุนเท่ากับ 3.5 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $20.93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยจำนวนมากรายงานเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้ MSPE ร่วมกับ กราฟีนออกไซด์ กราฟีนออกไซด์คู่กับพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ และ กราฟีนออกไซด์คู่กับพอลิอะนิลีน แต่ยังไม่มียางานเกี่ยวกับการศึกษา การใช้กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทพอลิอะนิลีนผสมพอลิ(สไตรีนซัลโฟนิค) พอลิอะมิโดเอมีน สำหรับ การสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก ในการตรวจวัดสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

ในงานวิจัยนี้ สังเคราะห์วัสดุดูดซับสำหรับการเตรียมตัวอย่างของสารประกอบ PAHs ด้วยวิธี MSPE จากนั้นตัวอย่างที่สกัดได้จะถูกนำไปตรวจวิเคราะห์หาความเข้มข้นด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูงที่ต่อกับระบบตรวจวัดการเรืองแสง วัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้น ถูกนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องมือชนิดต่างๆ เช่น เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์, ฟลูออโรเมตริกอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์, ศักย์ซีต้า, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน, เครื่องตรวจวัดเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องสเปกโตรมิเตอร์รังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน และเครื่องวัดค่าความเข้มของสนามแม่เหล็กแบบสั่น เป็นต้น และตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวดูดซับแม่เหล็กนาโนคอมโพสิต โดยเลือกสารประกอบ PAHs 4 ชนิด คือ Fluoranthene, Acenaphthene, Phenanthrene และ Pyrene เป็นตัวแทนของสารประกอบ PAHs เพื่อนำมาศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของวัสดุดูดซับในการสกัดสารประกอบ PAHs นอกจากนี้ ยังได้นำวัสดุดูดซับที่พัฒนาขึ้นไปประยุกต์ใช้ในการสกัดและวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบ PAHs ในแหล่งน้ำต่างๆ เช่น แหล่งน้ำธรรมชาติ แหล่งน้ำขนส่ง น้ำเสียอุตสาหกรรม น้ำเสียจากครัวเรือน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสร้างวัสดุดูดซับสารมลพิษอินทรีย์ถาวร จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน
2. เพื่อสังเคราะห์ วิเคราะห์ และศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโนคอมโพสิตที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยพอลิอะนิลีน, พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ในการดูดซับสารประกอบมลพิษอินทรีย์ถาวร จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน
3. เพื่อหาประสิทธิภาพ และประเมินความสามารถในการดูดซับสารประกอบ PAHs จากตัวอย่างแหล่งน้ำ เช่น แหล่งน้ำธรรมชาติ แหล่งน้ำขนส่ง น้ำเสียอุตสาหกรรม น้ำเสียจากครัวเรือน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization)
3. ศึกษาวิธีการสร้างวัสดุดูดซับแบบการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก โดยการใช้ พอลิอะนิลีน, พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท
4. ประเมินประสิทธิภาพวัสดุดูดซับนาโนคอมโพสิต ในการดูดซับมลพิษอินทรีย์ ทั้งจากตัวอย่างที่จำลองขึ้นในห้องปฏิบัติการ และแหล่งน้ำตัวอย่าง
5. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการชะ (Elution) มลพิษอินทรีย์ถาวรจำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ที่มีการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วย พอลิอะนิลีน, พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท
6. ประเมินศึกษาวิเคราะห์หาความเข้มข้น ของมลพิษอินทรีย์ถาวร จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยใช้เครื่องมือมาตรฐานโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography, HPLC)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้วัสดุดูดซับในการดูดซับมลพิษอินทรีย์ถาวร จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพ
2. ได้วิธีการสังเคราะห์ รูปแบบการขึ้นรูป พอลิอะนิลีน, พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท บนวัสดุดูดซับแบบการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก
3. ได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการชะ (Elution) การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และปริมาณวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์มลพิษอินทรีย์ถาวร จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography, HPLC)
4. สามารถนำวัสดุดูดซับแบบการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก ในการดูดซับมลพิษอินทรีย์ถาวร จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ไปต่อยอดในเชิงพาณิชย์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)

สารประกอบ PAHs [9] เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยวงเบนซีน มีโครงสร้างทางเคมีที่สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ กลุ่มน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low Molecular Weight) โดยโครงสร้างจะประกอบด้วยวงอะโรมาติกตั้งแต่ 2-4 วง และกลุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (High Molecular Weight) ซึ่งโครงสร้างจะประกอบด้วยวงอะโรมาติกตั้งแต่ 5 วงขึ้นไป สารประกอบ PAHs จัดเป็นสารประกอบไม่มีขั้ว มีความสามารถในการละลายน้ำและความสามารถในการกระจายตัวในน้ำต่ำ จึงทำให้เมื่อสารประกอบ PAHs ละลายในน้ำจะสามารถอยู่ในรูปอนุภาคที่ถูกดูดซับและเกาะอยู่บนตะกอนดิน อีกทั้งมีอัตราการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ที่ต่ำอีกด้วย นอกจากนี้ความสามารถในการละลายน้ำของสารประกอบ PAHs จะลดลงตามน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบ PAHs ที่เพิ่มมากขึ้น สารประกอบ PAHs จัดเป็นสารประกอบมลพิษอินทรีย์ถาวร คือสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถคงอยู่ในสิ่งแวดล้อมได้ในยาวนานเกิดการย่อยสลายได้ยาก มักส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในระยะยาว และมีการกระจายตัวในห่วงโซ่อาหารได้ โดยคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของ PAHs

สารประกอบ	มวลโมเลกุล g/mol	จุด หลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความดันไอ (kPa)	ความสามารถ ในการละลาย (mg/L)
Naphthalene	128.18	80.2	218	1.1×10^{-2}	3.93
Acenaphthylene	152.2	92-93	265-280	3.9×10^{-3}	3.93
Acenaphthene	154.2	90-96	278-279	2.1×10^{-3}	1.93
Fluorene	166.23	116-118	293-295	8.7×10^{-5}	1.68-1.98
Phenanthrene	178.24	96-101	339-340	2.3×10^{-5}	1.2
Anthracene	178.24	216-219	340	3.6×10^{-6}	0.076
Fluoranthene	202.26	107-111	375-393	6.5×10^{-7}	0.2-2.6
Pyrene	202.26	150-156	360-404	3.1×10^{-6}	0.077
Benzo(a)anthracene	228.3	157-167	435	1.5×10^{-8}	0.01
Chrysene	228.3	252-256	442-448	5.7×10^{-10}	0.0028
Benzo(b)fluoranthene	252.32	167-168	481	6.7×10^{-8}	0.0012
Benzo(k)fluoranthene	252.32	198-217	480-481	2.1×10^{-8}	0.00076

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบ	มวลโมเลกุล g/mol	จุด หลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	ความดันไอ (kPa)	ความสามารถ ในการละลาย (mg/L)
Benzo(a)pyrene	252.32	177-179	493-496	7.3×10^{-10}	0.0023
Dibenzo(a,h)anthracene	278.35	266-270	524	1.3×10^{-11}	0.0005
Benzo(g,h,i)perylene	276.34	275-278	525	1.3×10^{-11}	0.00026
Indeno(1,2,3- cd)pyrene	276.34	162-163	530	1.0×10^{-11}	0.062

2.1.1 แหล่งที่มาของสารประกอบ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

โดยทั่วไปแล้วสารประกอบ PAHs เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของสารประกอบที่มีคาร์บอน และไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ถ่านหิน น้ำมันดิบ ก๊าซ ไม้ และสารประกอบอินทรีย์ เป็นต้น โดยกิจกรรมการเผาไหม้ถูกแบ่งออกเป็น 2 แหล่ง คือ

1) การเผาไหม้ที่เกิดโดยธรรมชาติ (Natural source) อาทิ การเกิดไฟฟ้า ภูเขาไฟระเบิด โดยสารประกอบ PAHs ที่เกิดขึ้นจะถูกสะสมอยู่ในอากาศ และถูกน้ำฝนชะลงสู่แหล่งน้ำ จึงอาจส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำต่อไป

2) การเผาไหม้ที่เกิดจากกิจกรรมมนุษย์ (Anthropogenic source) เช่น การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรม การกลั่นน้ำมันดิบ ควันท่อไอเสียรถยนต์ การเผาขยะ การเผาตอพงของเกษตรกร เป็นต้น สารประกอบ PAHs ที่เกิดจากกิจกรรมมนุษย์ยังสามารถจำแนกเป็น 2 กลุ่มตามกระบวนการเกิดได้อีก คือ 1) เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ได้แก่ ถ่านหิน น้ำมัน นอกจากนี้ยังมีน้ำชะจากเกษตรกรรม บ้านเรือน รวมไปถึงการทำอาหาร จำพวกบั้ง ย่าง ซึ่งสารประกอบ PAHs ส่วนใหญ่ที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากกิจกรรมเหล่านี้ จะมีจำนวนวงแหวนเบนซีน 4-6 วง มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และ 2) เกิดจากปิโตรเลียม คือ สารประกอบ PAHs ที่มีอยู่ในน้ำมันปิโตรเลียมและผลิตภัณฑ์จากการกลั่นน้ำมันดิบ โมเลกุลของสารกลุ่มนี้จำนวนวงแหวนอยู่ที่ 2-3 วง ส่วนใหญ่มาจากการรั่วไหลของน้ำมัน รวมไปถึงน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม [10]

2.1.2 การปนเปื้อนสารประกอบ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในสิ่งแวดล้อม

สารประกอบ PAHs สามารถแพร่กระจายเข้าสู่สิ่งแวดล้อมได้หลายทางแสดงดังรูปที่ 2.1 เนื่องจากสารประกอบ PAHs เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติและมาจากกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ สารประกอบ PAHs ที่มาจากธรรมชาติ ได้แก่ การซึมของน้ำมันดิบจากแหล่งน้ำมันดิบใต้ดิน ทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารประกอบสารประกอบ PAHs ในแหล่งน้ำและดินตะกอน ส่วนเส้นทางของสารประกอบ PAHs ที่มาจากกิจกรรมของมนุษย์ มาจากกิจกรรมต่างๆที่เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของสารอินทรีย์ การเผาไหม้ของเครื่องยนต์ หรือเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น ทำให้เกิดสารประกอบ PAHs ขึ้น และถูกปล่อยสู่บรรยากาศ อีกทั้งสารประกอบ PAHs ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอื่นๆ ที่อยู่ในบรรยากาศ เช่น อนุภาคแขวนลอย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

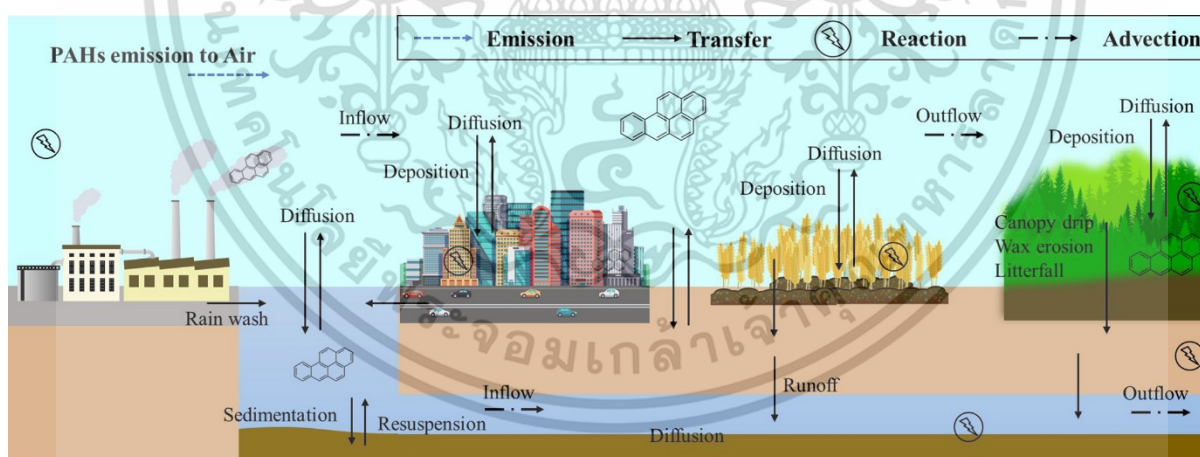
ขนาดเล็กกว่า 5 ไมโครเมตร อนุภาคน้ำ เป็นต้น ส่งผลให้สารประกอบ PAHs ตกสู่พื้นดิน และแหล่งน้ำ อุตสาหกรรม สารประกอบ PAHs ส่วนใหญ่จะมีความเสถียรสูง สามารถคงอยู่ในสิ่งแวดล้อมเป็นเวลานานหลายสิบปีหรือนานกว่านั้น และมีโอกาสส่งผลต่อโครงสร้างของสิ่งมีชีวิต การปนเปื้อน สารประกอบ PAHs ในสิ่งแวดล้อมมีดังนี้

1. อนุภาคในบรรยากาศ (Airborne Particulate Matter) เมื่อสารประกอบ PAHs ถูกปล่อยสู่บรรยากาศจะเกิดการแพร่กระจาย โดยส่วนใหญ่สารประกอบ PAHs ที่อยู่ในบรรยากาศ จะเกิดการยึดเกาะกับอนุภาคแขวนลอยต่างๆ หรือสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอื่นๆ ที่อยู่ในบรรยากาศ เมื่อมนุษย์ได้รับสารประกอบ PAHs ทางการหายใจ ก็มีโอกาสเสี่ยงต่อการสะสม และเกิดโรคร้ายในอนาคตตามมา

2. ดิน (Soil) สารประกอบ PAHs สามารถปนเปื้อนอยู่ในดินได้หลายสาเหตุ เช่น การปนเปื้อนมาจากทางบรรยากาศจากการเผาที่ไม่สมบูรณ์และทำให้สารประกอบ PAHs ตกสู่พื้นดิน เป็นต้น เนื่องจากสารประกอบ PAHs ย่อยสลายได้ยาก ทำให้มีการสะสมของสารประกอบ PAHs มากขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งส่งผลกระทบต่อคุณภาพของดิน

3. น้ำ (Water) สารประกอบ PAHs ที่แพร่กระจายอยู่ทั่วไปในอากาศสามารถที่จะตกลงสู่พื้นดินและพื้นน้ำ ทำให้เกิดการปนเปื้อน รวมไปถึงการปล่อยน้ำเสียที่มีสารประกอบ PAHs ปนเปื้อนอยู่ลงสู่แหล่งน้ำ

4. ดินตะกอน (Sediment) จากคุณสมบัติของสารประกอบ PAHs ส่วนใหญ่ที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งส่งผลให้เกิดการสะสมของ PAHs ในดินตะกอน



รูปที่ 2.1 การแพร่กระจายโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน [11]

2.1.3 ความเป็นพิษของสารประกอบ โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

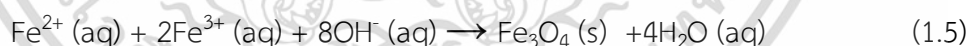
โดยทั่วไป สารประกอบ PAHs เป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษเฉียบพลันต่ำ โดยการแพร่กระจายของสารประกอบ PAHs ในสัตว์ทดลองพบว่าเมื่อได้รับโดยการสูดดมและกินเข้าไปจะส่งผลต่อ ปอด ตับ ไตและทางเดินอาหาร สารประกอบ PAHs เป็นสารประกอบเคมีอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ดังนั้นสารประกอบเอกซานีนเป็นเอกซานีนที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้เข้าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PAHs ถูกรวมอยู่ในรายชื่อสารก่อมะเร็งโดยสหภาพยุโรป (European Union, EU) และ หน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา (United States Environmental Protection Agency, USEPA) เนื่องจาก PAHs มีคุณสมบัติในการก่อกลายพันธุ์และเป็นสารก่อมะเร็งได้ โดย USEPA ได้กำหนดสารประกอบ PAHs ทั้ง 16 ชนิดเป็นสารก่อมลพิษร้ายแรงเนื่องจากมีความเป็นพิษสูงและก่อมะเร็งได้ [12] โดยองค์การอนามัยโลก (World Health Organization) ได้กำหนดค่าสูงสุดที่สามารถมีอยู่ของ สารประกอบ PAHs ในน้ำได้คือ 0.2 ไมโครกรัมต่อลิตร [13]

2.2 อนุภาคแม่เหล็กนาโน (Magnetic Nanoparticles, MNPs)

อนุภาคแม่เหล็กนาโนเช่นแมกนีไทต์ (Magnetite, Fe₃O₄ nanoparticles) เป็นหนึ่งในวัสดุนาโนที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการดูดซับ โดยอนุภาคของเหล็กนาโนไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม คุณสมบัติของ Fe₃O₄ คือมีคุณสมบัติแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติก สามารถดึงดูดด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกได้ อนุภาคแม่เหล็กนาโนยังถูกประยุกต์ใช้ในด้าน ชีวการแพทย์ สิ่งแวดล้อม ตัวเร่งปฏิกิริยา และด้านวัสดุศาสตร์ โดยวิธีการสังเคราะห์มีดังนี้คือ

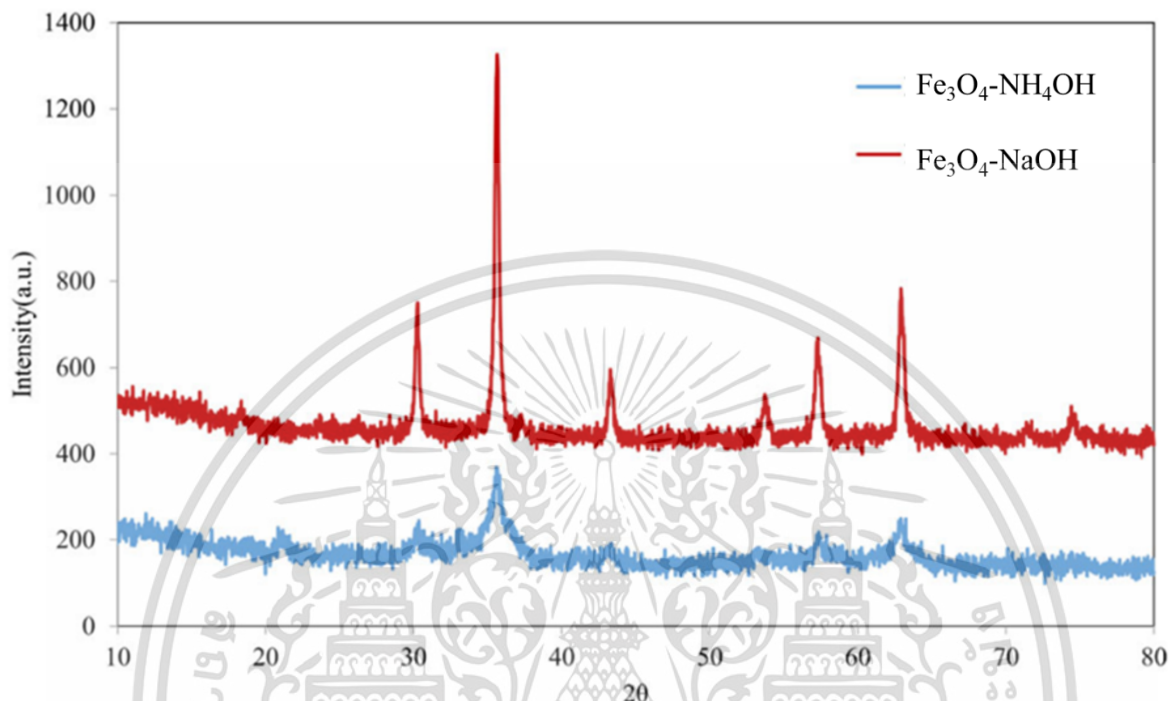
1. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) คือวิธีการแยกไอออนหรือโมเลกุลที่อยู่ในเฟสของสารละลาย ให้เกิดการกระจายในเฟสของแข็ง หรือเรียกว่าตะกอน ซึ่งตัวแปรที่สำคัญที่มีผลต่อการเกิดตะกอนคือความเข้มข้นของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา พีเอช และอัตราส่วนของสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น อนุภาคแม่เหล็กนาโนแมกนีไทต์ (Magnetite, Fe₃O₄ nanoparticles) สามารถสังเคราะห์โดยการตกตะกอนร่วมของสารละลายโลหะผสมระหว่าง สารละลายเฟอร์ริกไอออน (Fe³⁺) และสารละลายเฟอร์รัสไอออน (Fe²⁺) ในสภาวะเบส ดังสมการเคมีที่ 1.5



งานวิจัยของ Muneer และคณะ [14] ได้ศึกษาเปรียบเทียบคุณลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคแม่เหล็กนาโนโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) โดยศึกษาการตกตะกอนร่วมของ FeSO₄ ในน้ำ (A) และ FeCl₃ ละลายในสารละลายเอทานอล (B) โดยใช้สารตั้งต้นที่มีอัตราส่วนโมล ในการทำปฏิกิริยาที่ 1:2 เมื่อสารตั้งต้นละลายอย่างสมบูรณ์แล้วนำสารละลาย A มาเติมในสารละลาย B อย่างช้าๆ และปั่นกวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส และนำสารละลายมาปรับ pH เท่ากับ 11 และนำไปสู่การตกตะกอน โดยวิธีการแรกจะใช้สารละลายเบสอ่อน NH₄OH (ตัวอย่างที่ 1) ในการปรับ pH และวิธีการที่สองจะใช้สารละลายเบสแก่ NaOH (ตัวอย่างที่ 2) ในการปรับ pH และนำสารผสมไปปั่นกวนต่อที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาวางไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องและล้างด้วยน้ำกลั่น เพื่อปรับ pH เท่ากับ 7 และนำอนุภาคของแข็งที่เกิดขึ้นไปอบที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส นำไปทดสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า ทั้งสองตัวอย่างแสดงผลึกที่ตรงตาม สารมาตรฐาน ระบบ ICDD: 98-015-8743 พบพีคที่

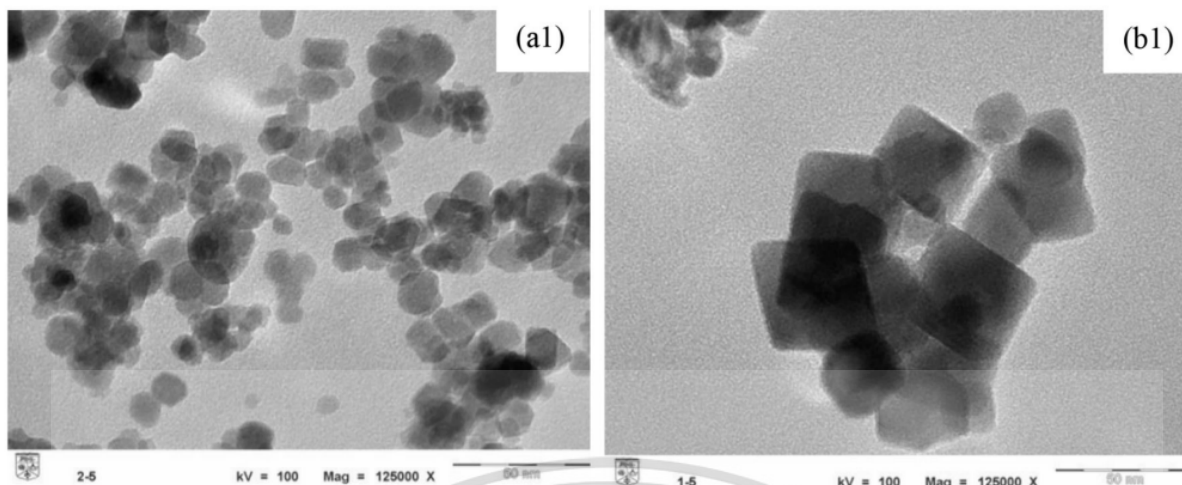
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่า 2 เซตต์ เท่ากับ 30.21° , 35.72° , 43.34° , 53.35° , 57.37° และ 63.07° พบว่ามีผลึกที่ตรงกับ Face-Centered Cubic (FCC) ซึ่งความเป็นผลึกของ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ มีความเป็นผลึกน้อยกว่า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NaOH}$ เนื่องจากให้ค่าความเข้มของสเปกตรัมที่ต่ำกว่า แสดงดังรูปที่ 2.2



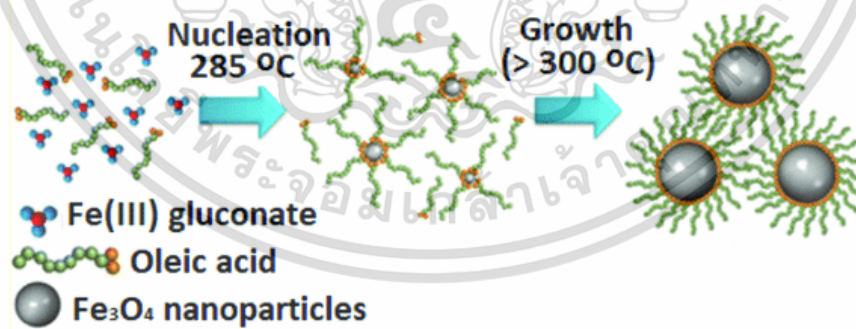
รูปที่ 2.2 XRD pattern ของอนุภาคแม่เหล็กนาโน Fe_3O_4 ที่มีการตกตะกอนในสภาวะเบสที่แตกต่างกัน [14]

จากนั้นศึกษาลักษณะทางกายภาพสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM พบว่า อนุภาคแม่เหล็กนาโนจากการตกตะกอนร่วม ภายใต้การใช้สารละลายเบสอ่อน NH_4OH แสดงคุณลักษณะสัณฐานทรงกลม ในขณะที่อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เตรียมจากสารละลายเบสแก่ NaOH แสดงคุณลักษณะสัณฐานทรงลูกบาศก์ จากการศึกษาด้วย TEM พบว่าอนุภาคแม่เหล็กนาโนจากการตกตะกอนร่วม ภายใต้การใช้สารละลายเบสอ่อน NH_4OH และ สารละลายเบสแก่ NaOH มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคแม่เหล็กนาโน มากไปกว่านั้นยังได้ตรวจสอบขนาดของอนุภาคพบว่า $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ มีขนาดเท่ากับ 10 ± 2 นาโนเมตร และ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NaOH}$ มีขนาดเท่ากับ 32 ± 2 นาโนเมตรแสดงดังรูปที่ 2.3 ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน Fe_3O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมสามารถควบคุมรูปร่างและขนาด ภายใต้การใช้สภาวะเบสอ่อนและแก่ในการทดลอง



รูปที่ 2.3 TEM ของ Fe_3O_4 NPs สังเคราะห์โดยเบสที่แตกต่างกัน $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ (a1) and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NaOH}$ (b1) [14]

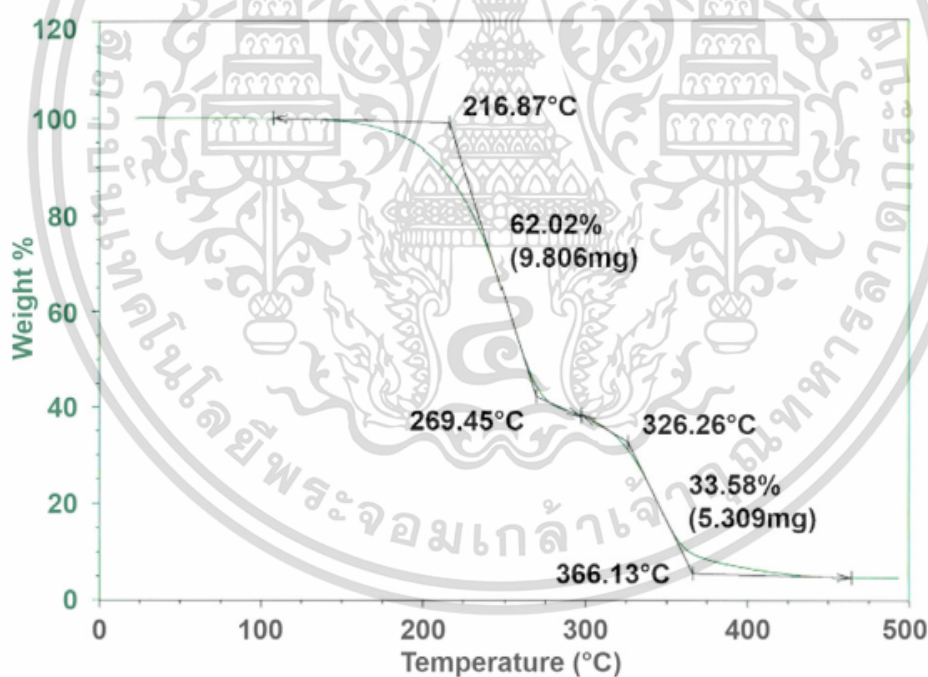
2. การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) เป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนภายใต้การให้ความร้อนในการสลายตัว (300-500 องศาเซลเซียส) วิธีการนี้ใช้สารตั้งต้นโลหะเหล็กอินทรีย์ ในการทำปฏิกิริยากับสารละลายกรด ภายใต้การควบคุมขนาดโดยการใช้สารลดแรงตึงผิว ภายหลังจากการเกิดปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงเพื่อที่จะทำให้โลหะอินทรีย์สามารถแตกตัวได้เกิดการจัดเรียงอนุภาคใหม่ โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีคุณสมบัติการกระจายตัวสูงและมีขนาดเล็ก สามารถแสดงตัวอย่างดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน [15]

William และคณะ [16] ได้สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน โดยโลหะอินทรีย์เหล็กโอเลต Iron oleate ($\text{C}_{54}\text{H}_{99}\text{FeO}_6$) ถูกสังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายไอออนคลอไรด์ และกรดโอเลอิก ภายใต้การใช้สารละลายไตรออกไซลามีนเป็นสารลดแรงตึงผิว โดยกระบวนการสังเคราะห์นำ Iron chloride Hexahydrate น้ำหนัก 10.8 กรัม ผสมกับ Sodium oleate เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

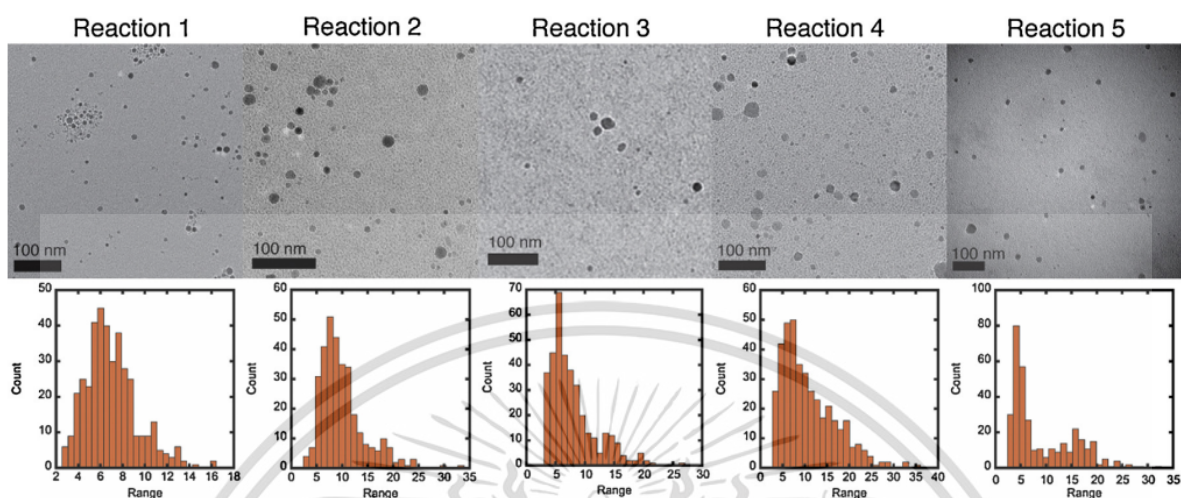
น้ำหนัก 36.5 กรัม และนำของแข็งผสมมาละลายในสารละลายผสมของ เอทานอล:เฮกเซน:น้ำปราศจากไอออน ในอัตราส่วน 80:140: 60 มิลลิลิตร ปริมาตร 240 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที และให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน และระเหยตัวทำละลายโดยเตาอบสูญญากาศ จะได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง Iron oleate ($C_{54}H_{99}FeO_6$) หลังจากนั้น ผลิตภัณฑ์ของแข็ง Iron oleate ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับ Oleic acid และ Trioctylamine เพื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน Fe_3O_4 โดยทำการผสมผลิตภัณฑ์ของแข็ง Iron oleate, Oleic acid และสารละลาย Trioctylamine จำนวน 23.45 กรัม สารผสมดังกล่าวถูกนำมาปั่นกวนภายใต้สภาวะไนโตรเจนแก๊ส เป็นเวลา 50 นาที เพื่อป้องกันการเกิด Fe_2O_3 โดยผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ถูกนำมาปรับปรุงพื้นผิวโดยการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) จากรูปที่ 2.5 แสดงการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน จาก TGA กราฟ กำหนดอุณหภูมิที่ 310, 320 และ 340 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโน



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงการศึกษการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ของ Iron oleate ($C_{54}H_{99}FeO_6$) [16]

นอกจากนี้ได้ศึกษาความเข้มข้นที่แตกต่างกันของสารตั้งต้นที่มีผลต่อขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโน และวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค TEM ดังรูปที่ 2.6 โดยอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ใช้คือ 2, 1, 0.67, 0.5, 0.4 โมล ของ Iron oleate/Oleic acid พบว่ายิ่งอัตราส่วนโดยโมลของ Iron oleate/Oleic acid นี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

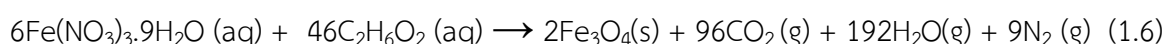
acid ในการทำปฏิกิริยามากขึ้นขนาดของอนุภาคแม่เหล็กนาโนเล็กลง เนื่องจาก สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว อนุภาคมีการกระจายตัวสูงไม่เกิดการรวมตัวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนได้



รูปที่ 2.6 ภาพ TEM ของ Fe_3O_4 ที่ศึกษาความเข้มข้นที่แตกต่างกันของสารตั้งต้น Iron oleate/Oleic acid : 2 (Reaction 1), 1 (Reaction 2), 0.67 (Reaction 3), 0.5 (Reaction 4), 0.4 (Reaction 5) อัตราส่วนโมล [16]

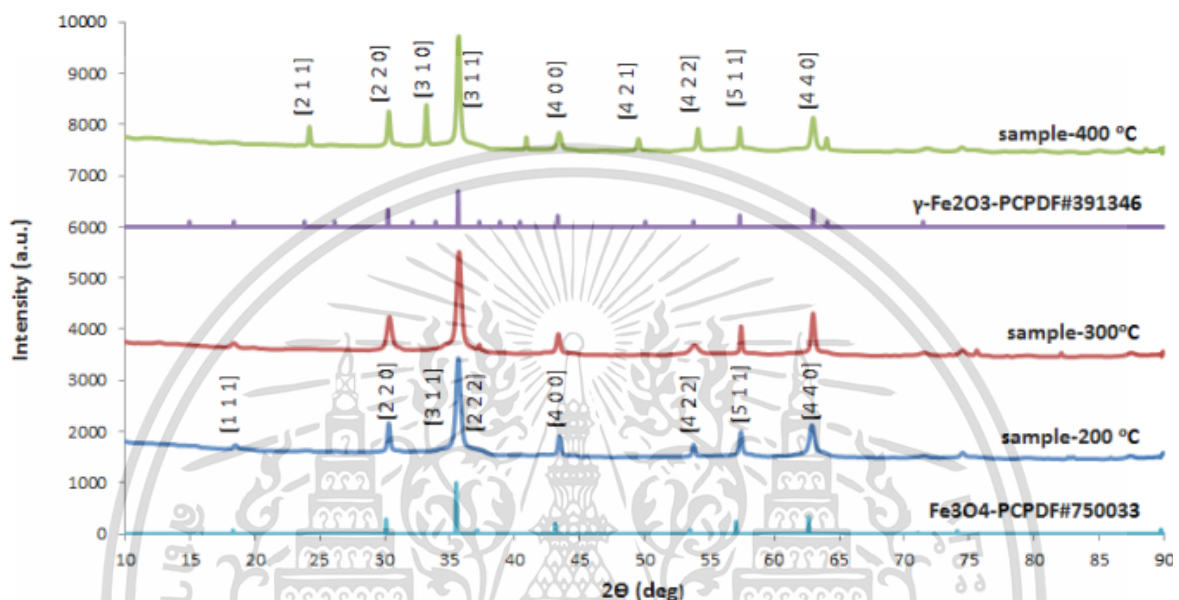
3. **วิธีการซอล-เจล (Sol-gel)** คือกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนที่มีโครงสร้างร่างแหใน 3 มิติ ภายใต้การอาศัยปฏิกิริยาคู่ควบระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) โดยซอล (Sol) คือสารของแข็งแขวนลอยกระจายตัวในของเหลว เจล (Gel) คือของเหลวแขวนลอยที่จับตัวเป็นวุ้น ทำให้มีความหนืด การปรากฏโครงสร้างร่างแหใน 3 มิติ ของอนุภาคเหล็กนาโนเกิดขึ้นได้เนื่องจากโครงข่ายของเฟสที่กระจายของอนุภาคเหล็กนาโน (Fe_3O_4 nanoparticles network) กระจายตัวในตัวกลางทำกระจาย (Dispersion medium) วนเวียนทั่วทั้งเครือข่าย

Sara และคณะ [17] สังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโน (Fe_3O_4 nanoparticles) ด้วยวิธีการซอล-เจล โดยการสร้างสารของแข็งแขวนลอยกระจายตัวในของเหลว (Sol) โดยการผสมสารละลายเฟอร์ริกไนเตรทและเอทิลีนไกลคอล ที่อัตราส่วน 6:46 ภายใต้สภาวะการปั่นกววนอย่างต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในขณะที่การสังเคราะห์ของเหลวแขวนลอยที่จับตัวเป็นวุ้นเจล (Gel) โดยนำสารของแข็งแขวนลอยกระจายตัวในของเหลวอินทรีย์ (Sol) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จะเกิดเจลที่มีสีน้ำตาล งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการให้ความร้อนเจลที่แตกต่างกันคือ 200, 300 และ 400 องศาเซลเซียส โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ดังสมการเคมีที่ 1.6



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโน ดังรูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบ XRD Pattern ของอนุภาคเหล็กนาโนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ต่างกันพบว่า อนุภาคเหล็กนาโนที่ถูกสังเคราะห์ ด้วยอุณหภูมิ 200 และ 300 องศาเซลเซียส แสดงระนาบผลึกที่สอดคล้องกับสารมาตรฐานของ Fe_3O_4 แต่ที่ 400 องศาเซลเซียส แสดงถึงระนาบผลึกที่สอดคล้องกับ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

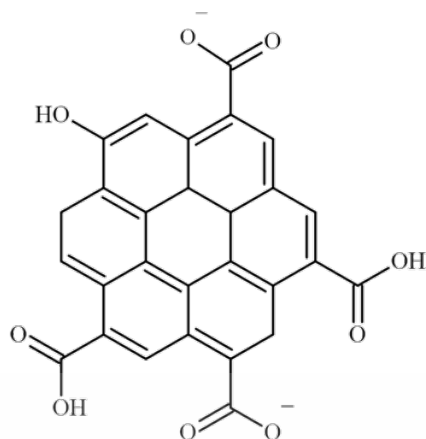


รูปที่ 2.7 XRD pattern ของอนุภาคเหล็กนาโน (Fe_3O_4 nanoparticles) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน: (200 °C, 300 °C, 400 °C) [17]

2.3 กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (Graphene oxide quantum dot, QGO)

จัดเป็นอนุภาคนาโนที่มีอะตอมของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ ที่มีลักษณะการจัดเรียงโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal configuration) ในแนวระนาบคล้ายรังผึ้ง ซึ่งแต่ละอะตอมมีการสร้างด้วยพันธะโคเวเลนต์แบบซิกมา และสร้างพันธะไพอิเล็กตรอนในระบบพันธะไพออร์บิทัลส่งผลทำให้เกิดการเชื่อมกันแบบคอลลูเกต ทำให้วาเลนส์อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดี QGO จัดเป็นวัสดุนาโนที่มีโครงสร้างแบบ ศูนย์มิติ (Zero-dimensional, 0D) โดยทั่วไปแล้วคาร์บอนดอทมีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งคาร์บอนดอทจะมีความเป็นผลึกที่น้อยกว่า QGO อนุภาค QGO ส่วนใหญ่สังเคราะห์มาจากราฟีนออกไซด์ และภายในโครงสร้างของ QGO จะมีความคล้ายกับกราฟีนออกไซด์ ซึ่งพื้นผิวของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจน เช่น หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิล ดังนั้นจึงละลายน้ำได้ดีและมีความเสถียรในน้ำมาก และมีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 3-10 นาโนเมตร โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของกราฟีนควอนตัมดอท

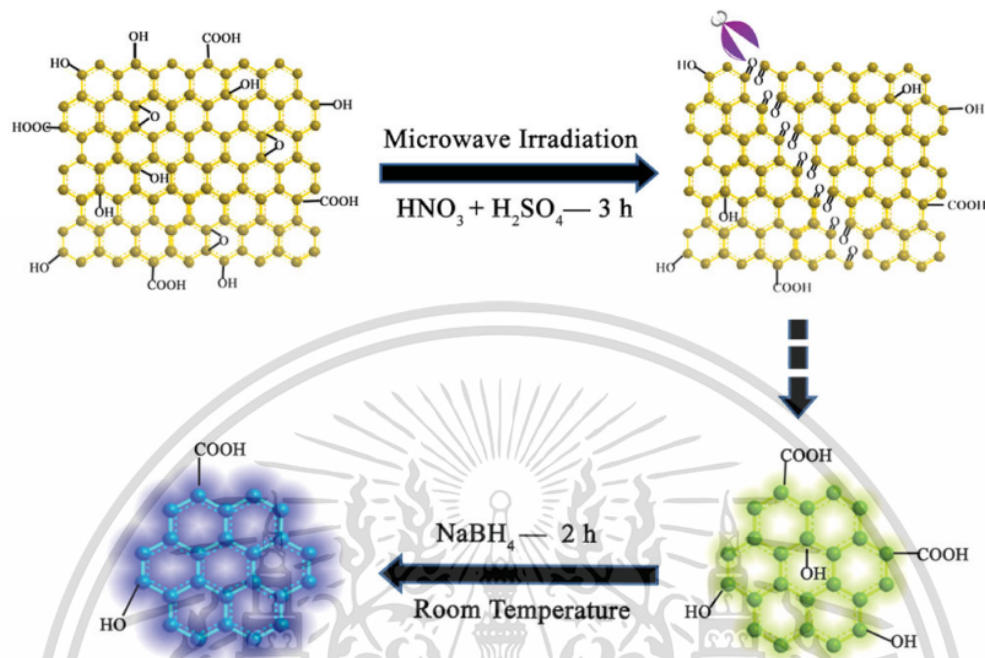
วิธีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท สามารถสังเคราะห์ได้ 2 รูปแบบ คือ 1) วิธีการสังเคราะห์จากบนลงล่าง (Top down approached) และ 2) วิธีการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom-up approached)

1) วิธีการสังเคราะห์จากบนลงล่าง (Top down approached)

จัดเป็นวิธีการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทที่ใช้โมเลกุลขนาดใหญ่ทำให้มีขนาดที่เล็กลง ซึ่งสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท เช่น ท่อนาโนคาร์บอน กราไฟต์ เส้นใยคาร์บอน และถ่าน เนื่องจากสารตั้งต้นเหล่านี้มีโครงสร้างตาข่ายคล้ายกราฟีนจำนวน จึงเหมาะต่อการนำมาสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ซึ่งวิธีการสังเคราะห์จากบนลงล่างเช่นการใช้คลื่นความร้อนจากไมโครเวฟร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันในสภาวะการควบคุมความเป็นกรดสูง

Ling และคณะ [18] ใช้คลื่นไมโครเวฟในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท โดยใช้กราฟีนออกไซด์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้สามารถเรืองแสงได้ 2 สี คือ สีเหลือง และสีน้ำเงิน โดยกราฟีนควอนตัมดอทที่เรืองแสงสีเหลือง สังเคราะห์ได้จากกราฟีนออกไซด์ ภายใต้สภาวะกรดผสมไนตริก และกรดซัลฟิวริก คลื่นความร้อนไมโครเวฟกำลังไฟฟ้า 240 วัตต์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนไปกระจายตัวในน้ำ และปรับ pH เท่ากับ 8 ด้วย NaOH ในอ่างน้ำแข็ง และกรองด้วยฟิลเตอร์เมมเบรน ขนาด 0.22 ไมโครเมตร จะได้กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทที่เรืองแสงสีเหลือง ในขณะที่กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทที่เรืองแสงสีน้ำเงิน สังเคราะห์โดยนำผลิตภัณฑ์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทจากปฏิกิริยาข้างต้นนำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ภายใต้การปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชม จากนั้นหยุด ปรับ

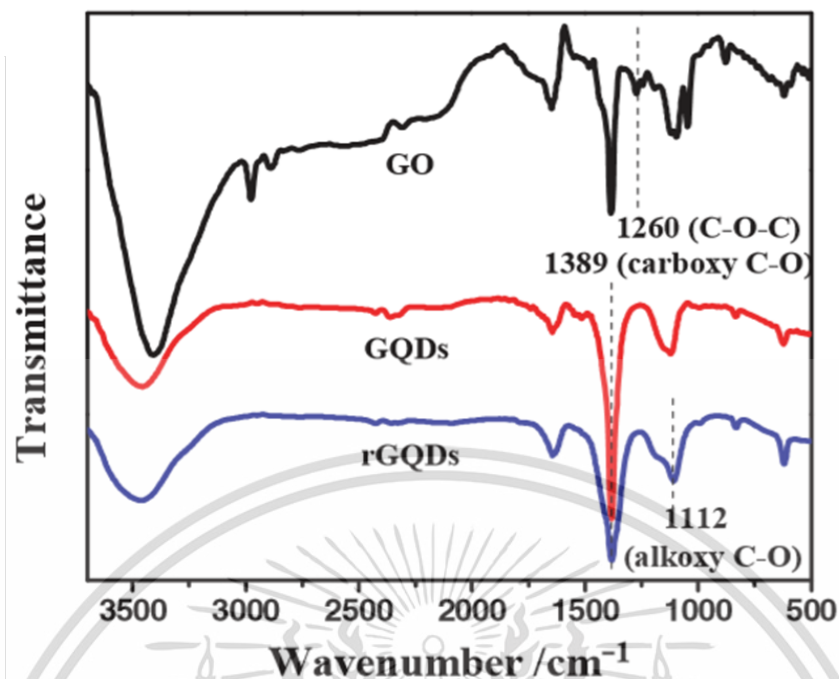
pH เท่ากับ 8 ด้วยกรดไนตริก นำผลิตภัณฑ์ที่ได้กรองด้วยฟิลเตอร์เมมเบรน ขนาด 0.22 ไมโครเมตร กระบวนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยคลื่นความร้อนไมโครเวฟ [18]

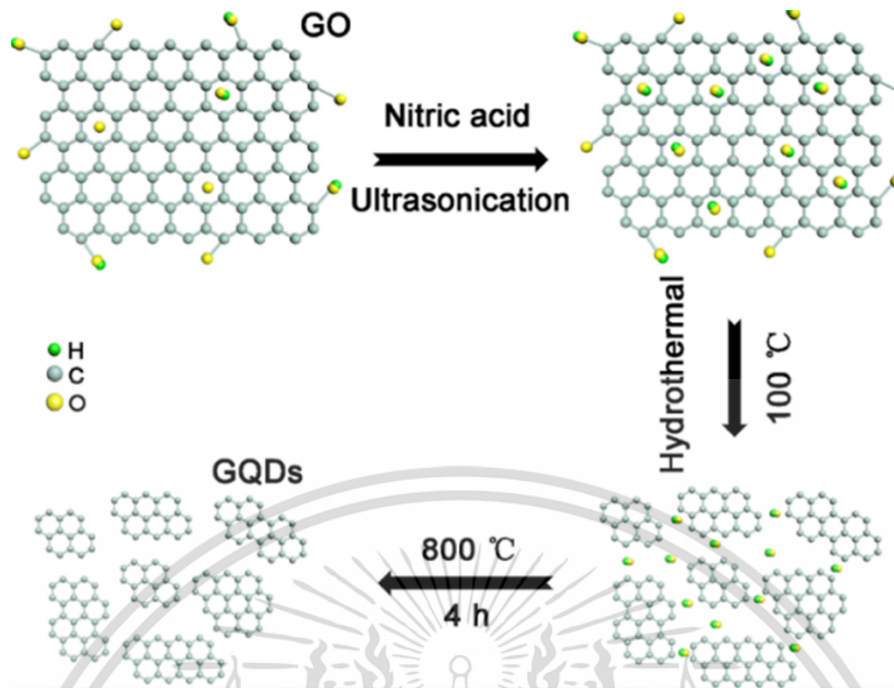
เทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) ถูกนำมาศึกษาคุณลักษณะทางโครงสร้าง ดังแสดงรูป 2.10 กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทเรืองแสงสีเหลืองและสีฟ้า แสดงการสั่นที่เลขคลื่น $1112\ 1260\ 1389\ \text{cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นการสั่นของ C-O แสดงถึงหมู่แอลคอกซี C-O ของอีพอกซี และ C-O บนหมู่คาร์บอกซีลิก ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



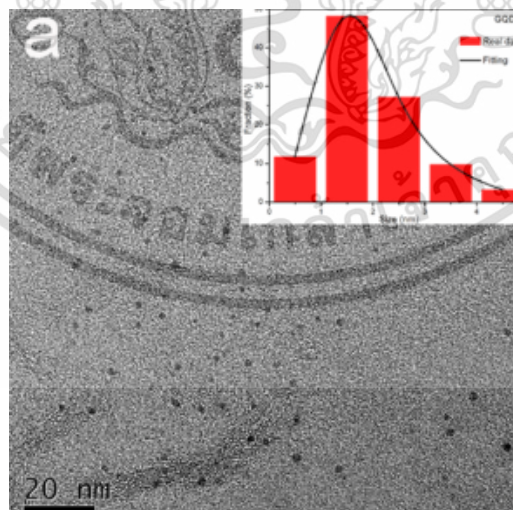
รูปที่ 2.10 FT-IR สเปกตรัมของ กราฟีนออกไซด์ (GO), กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (GQOs), และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (rGQOs) [18]

งานวิจัยของ Shuo และคณะ [19] ศึกษาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบจากบนลงล่าง ภายใต้กระบวนการใช้กรดไนตริกพร้อมกับความร้อนอุณหภูมิสูง (Hydrothermal) กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีการของ Hummers โดยนำผงกราไฟต์มาผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) และโซเดียมไนเตรท (NaNO_3) ภายใต้สภาวะกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4) ผลิตภัณฑ์กราฟีนออกไซด์ถูกนำมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีร่วมกับกระบวนการให้ความร้อนอุณหภูมิสูง (Hydrothermal) โดยกราฟีนออกไซด์ถูกนำมากระจายตัวในกรดไนตริก (HNO_3) ด้วยวิธีการ Ultrasonication เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีเหลืองส้ม และนำสารสังเคราะห์ที่ได้ Autoclave ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้อุณหภูมิของสารละลายเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง นำไปปั่นเหวี่ยง และนำส่วนด้านล่างไปทำให้แห้งด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ผงสีดำออกมา แสดงกระบวนการดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยวิธีการสังเคราะห์จากบนลงล่าง [19]

ศึกษาลักษณะทางกายภาพและขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM) แสดงดังรูปที่ 2.12 จะเห็นได้ว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวของขนาดเท่ากับ 1.0-5.5 นาโนเมตร โดยมีค่าเฉลี่ยขนาดเท่ากับ 1.94 นาโนเมตร



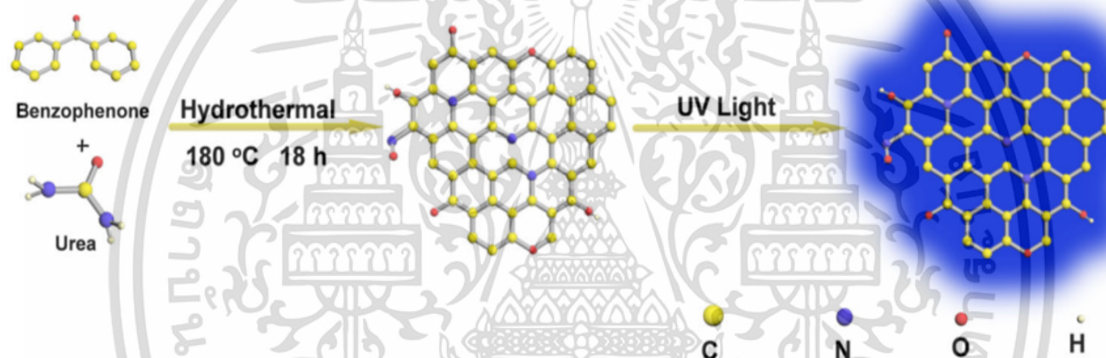
รูปที่ 2.12 TEM แสดงลักษณะทางกายภาพของ กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) วิธีการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom-up approach)

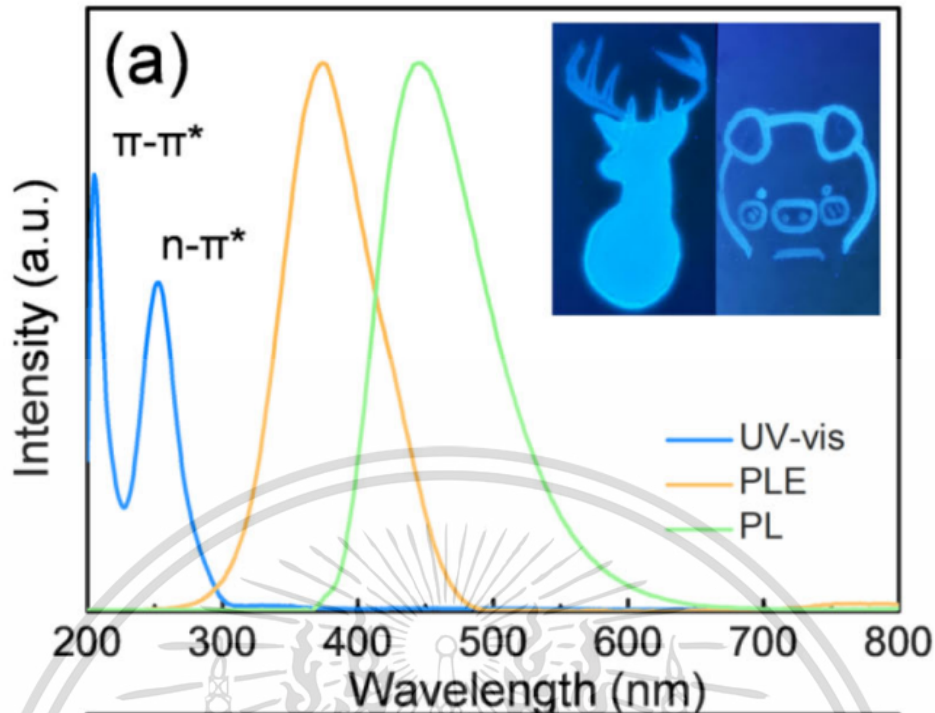
การสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน เป็นการสังเคราะห์โมเลกุลขนาดเล็กให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท เช่น กรดซิตริก กลูโคส กรดยูริก เป็นต้น โดยวิธีการเตรียมยกตัวอย่างเช่น การไพโรไลซิสคาร์บอนไนเซชัน ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแก่สารที่มีขนาดเล็กจำพวกกรดซิตริกที่เป็นแหล่งคาร์บอนโดยใช้อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวจะเกิดการควบแน่นเกิดขึ้นจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

จากงานวิจัยของ Feng และคณะ [20] สังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยเทคนิคล่างขึ้นบน โดยใช้สารตั้งต้นคือ Benzophenone และ Urea โดยการให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิสูง (Hydrothermal) กระบวนการในการสังเคราะห์ เตรียมสารผสม Benzophenone, Urea และ Ethyl alcohol และนำไป Ultrasonication จากนั้นนำไป Autoclave ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แสดงกระบวนการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยวิธีการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน [20]

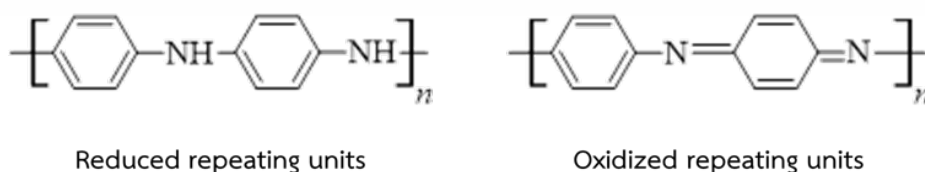
ค่าการดูดกลืนแสงและค่าการเรืองแสง แสดงดังรูปที่ 2.14 จากสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงพบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 220 และ 270 นาโนเมตร แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนจาก $\pi - \pi^*$ ของ C=C ภายในพันธะของวงอะโรมาติกในโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ และการเปลี่ยนสถานะจาก $n - \pi^*$ ของ C=O ของกลุ่มคาร์บอนิล ตามลำดับ และค่าการเรืองแสงพบว่ากราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทแสดง Emission spectrum ที่ 440 นาโนเมตร และค่า Excitation spectrum ที่ 370 นาโนเมตร (แสงสีน้ำเงิน)



รูปที่ 2.14 การศึกษาค่าการดูดกลืนแสง และค่าการเรืองแสงของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท [20]

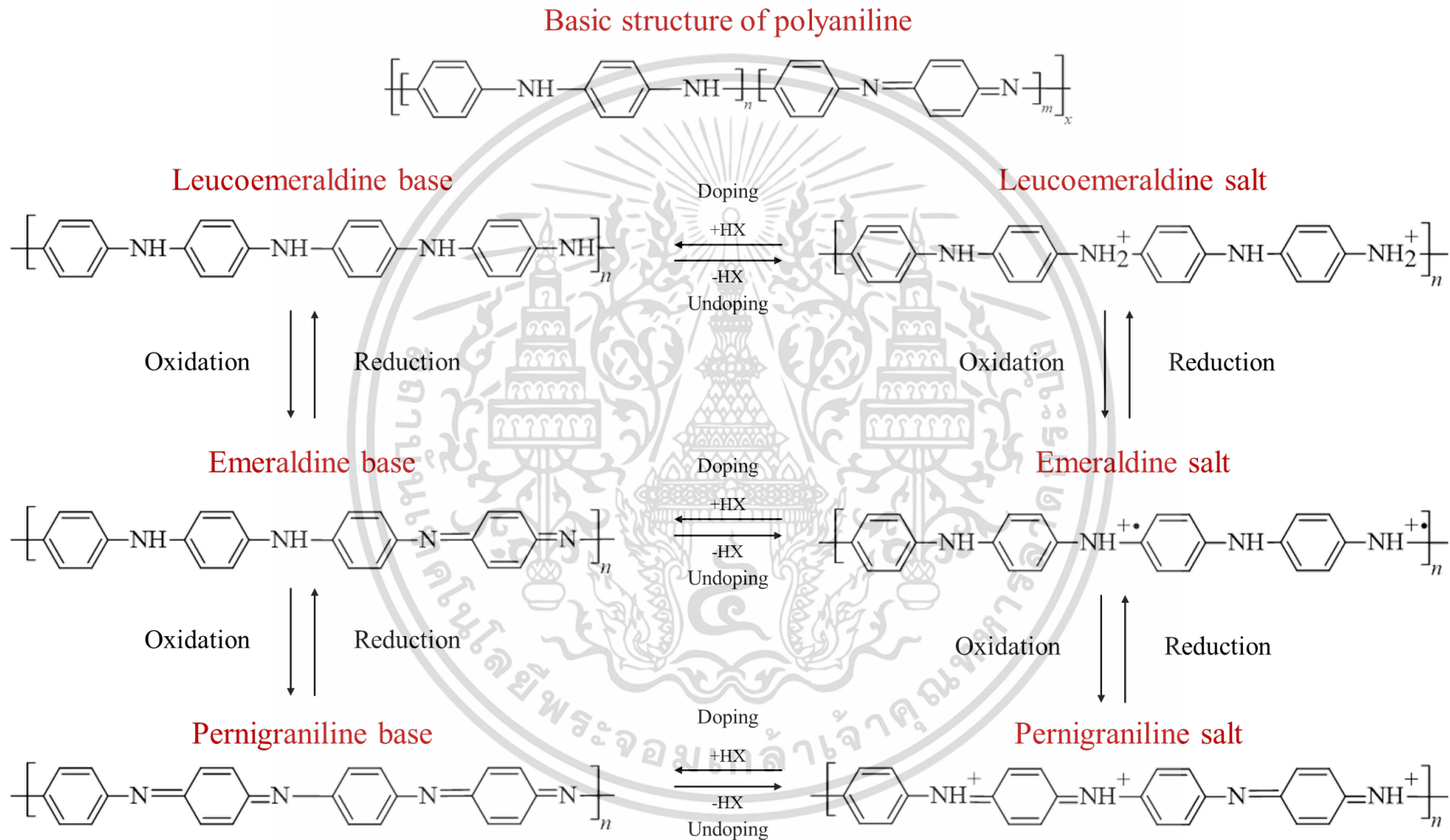
2.4 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)

พอลิอะนิลีน (PANI) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ที่มีโครงสร้างแบบโพลีคอนจูเกต และวงแหวนอะโรมาติกที่มีอะตอมของธาตุไนโตรเจนอยู่ในวงแหวน ซึ่งสายโซ่พอลิเมอร์ของพอลิอะนิลีน ประกอบด้วยองค์ประกอบสองส่วนคือ Reduced repeating units และ Oxidized repeating units แสดงดังรูปที่ 2.15 การปรากฏโครงสร้างของพอลิอะนิลีนสามารถเกิดขึ้นได้ 3 รูปแบบ โดยพิจารณาจากค่า Reduced repeating units และ Oxidized repeating units โดยโครงสร้างที่หนึ่งคือ ลิวโคเอมเมอราดิน (Leucoemeraldine) เกิดการรีดิวซ์แบบเต็มตัว มีค่า n เท่ากับ 1 โครงสร้างถัดมา คือ เอ็มเมอราดิน (Emeraldine) เกิดการออกซิไดซ์เพียงครึ่งหนึ่ง มีค่า n เท่ากับ 0.5 และโครงสร้างสุดท้ายคือ เพอร์นิกราลิน (Pernigraniline) เกิดการออกซิไดซ์แบบเต็มตัวโดยมีค่า n เท่ากับ 0 แต่ละโครงสร้างมีสีที่จำเพาะเจาะจงโดยแสดงไว้ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของพอลิอะนิลีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



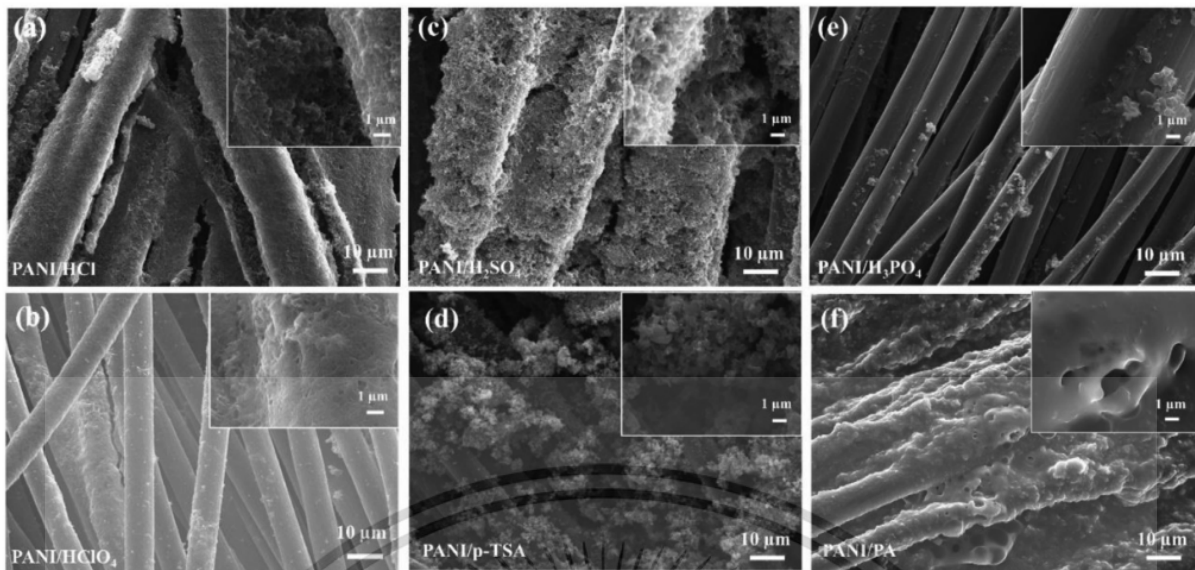
รูปที่ 2.16 โครงสร้างต่างๆ ของพอลิอะนิลีน

2.4.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

พอลิอะนิลีนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธียกตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization), กระบวนการทางเคมี (Chemical polymerization) และ กระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization)

1. กระบวนการพอลิเมอไรเซชันทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยใช้ไฟฟ้า การสังเคราะห์ผ่านการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในสารละลายอะนิลีนมอนอเมอร์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ขั้วไฟฟ้าตามลำดับ โดยปฏิกิริยาอะนิลีนมอนอเมอร์ จะมีคุณสมบัติที่ไม่ละลายในน้ำได้ แต่จะสามารถละลายในสารละลายที่เป็นกรด (HA) ซึ่งในสถานะที่เป็นกรดหมู่อะมิโน ($-NH_2$) ของอะนิลีนมอนอเมอร์จะอยู่ในสภาพเกลืออะนิลีน ($-NH_3^+A^-$) เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้า 0.9-1.1 V อะนิลีนมอนอเมอร์จะถูกออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าขั้วของอิเล็กโทรด และเกิดพอลิเมอไรเซชัน

Miaomiao และคณะ [21] ได้สังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยอาศัยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยในงานวิจัยได้สังเคราะห์โดยการเติมกรดที่ทำหน้าที่เป็นสารเจือที่แตกต่างกันคือ Chlorates (HCl และ $HClO_4$), Sulfates (H_2SO_4 และ $p-TSA$) และ Phosphates (H_3PO_4 และ PA) ในการศึกษาได้กำหนดค่าศักย์ไฟฟ้าไว้ที่ 1.0 โวลต์ เพื่อให้อะนิลีนมอนอเมอร์จะถูกออกซิไดซ์ที่ผิวหน้าขั้วของอิเล็กโทรด และเกิดพอลิเมอไรเซชัน ดังรูปที่ 2.17 แสดงลักษณะทางกายภาพของพอลิอะนิลีน จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมกรดที่ต่างกันส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของ PANI โดย PANI/HCl พบว่าโครงสร้างของ PANI มีรูพรุนมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PANI/ $HClO_4$ ซึ่งโครงสร้างของ PANI/ $HClO_4$ มีลักษณะอนุภาคที่กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ เมื่อเติมกรดซัลเฟตลงไป PANI/ H_2SO_4 พบว่าพื้นผิวมีลักษณะขรุขระ แต่น้อยกว่า PANI/ $p-TSA$ จากนั้นเติมกรดกลุ่มของฟอสเฟตโครงสร้างของ PANI/ H_3PO_4 แสดงลักษณะฟิล์มบางและมีการเคลือบบนผิวของแผ่นคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอในขณะที่ PANI/ PA มีการซ้อนทับของอนุภาค ดังนั้นชนิดของกรดที่เติมลงไปมีผลต่อลักษณะทางกายภาพ ซึ่งการเติมซัลเฟตลงไปให้พื้นผิวขรุขระที่สุด ต่อมาคือ คลอเรต และสุดท้ายคือฟอสเฟต



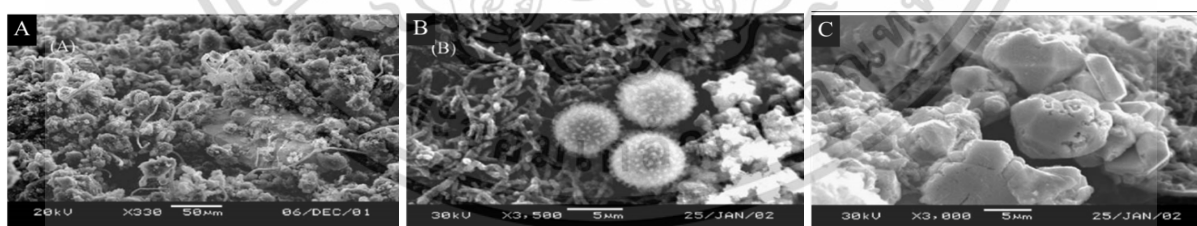
รูปที่ 2.17 SEM ของ ฟิล์ม PANI : (a) PANI/HCl; (b) PANI/HClO₄; (c) PANI/H₂SO₄; (d) PANI/p-TSA; (e) PANI/H₃PO₄ and (f) PANI/PA [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization)

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยใช้แสง สามารถทำได้โดยการให้แสงไปยังแผ่นฟิล์มที่มีสารประกอบโลหะเชิงซ้อนของโลหะทรูทีเนียม เช่น $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ และ เมทิลไวโอลเจน (Methyl viologen, MV^{2+}) เมื่อ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 452 นาโนเมตร จะทำให้เกิด $^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ หลังจากนั้น จะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก $^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ไปยัง MV^{2+} จะได้ $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ซึ่งทำหน้าที่ตัวออกซิไดซ์ที่แรง และทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีน

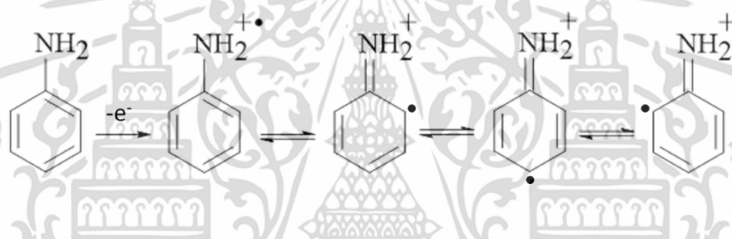
Barros และคณะ [22] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการใช้แสงในการเกิดพอลิเมอไรเซชัน โดยไม่ใช้ออกซิเดชัน ในกระบวนการสังเคราะห์เริ่มจาก เตรียมสารละลายผสมอะนิลีนมอนอเมอร์ 0.5 โมลาร์ในกรดไนตริก 1 โมลาร์ และ 0.5 โมลาร์ ซิลเวอร์ไนเตรท นำมาสารละลายผสมให้แสงที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายไปปั่นเหวี่ยง และล้างตะกอนพอลิอะนิลีนด้วยน้ำปราศจากไอออนร่วมกับอะซิโตนไตรีน จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ โดยงานวิจัยมีการตั้งสมมติฐานว่าหากเก็บสารละลายไว้ในที่มืด จะไม่สามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันได้ ซึ่งหมายความว่าอนุภาคเงินไม่สามารถออกซิไดซ์มอนอเมอร์อะนิลีนในสารละลายได้ อย่างไรก็ตามเมื่อแสงทำปฏิกิริยากับสารละลายจะทำให้เกิดการกระตุ้นอะนิลีนมอนอเมอร์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนจากอะนิลีนมอนอเมอร์ไปยังอนุภาคเงิน และทำให้เกิดกสนพอลิเมอไรเซชันได้ และส่งผลให้ไอออนเงินลดลง จากนั้นทดสอบคุณลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูป 2.18 ในรูป 2.18A แสดงถึงการเกิดพอลิเมอไรเซชันของแสงยูวี โดยยังพบว่ามีอนุภาคของเงินเกิดขึ้นอยู่และลักษณะของพอลิอะนิลีนมีลักษณะทรงกลม ต่อมาในรูป 2.18B เพิ่มความเข้มแสงโยการใช้แสงอินฟราเรดพบว่าไม่มีอนุภาคของเงินภายในสารละลาย สุดท้าย รูป 2.18C การศึกษาเพิ่มเติม โดยใช้รังสีเอ็กซ์ พบว่าสามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันได้ดีมาก ดังนั้นการเกิดพอลิเมอไรเซชันจะขึ้นอยู่กับการกระตุ้นของแสงที่ส่องไปยังสารละลาย



รูปที่ 2.18 ลักษณะทางกายภาพ ตรวจสอบด้วย SEM ของ polyaniline composite ที่สังเคราะห์ด้วยแสงที่แตกต่างกัน (A) UV synthesis, (B) visible light synthesis and (C) รังสีเอ็กซ์ [22]

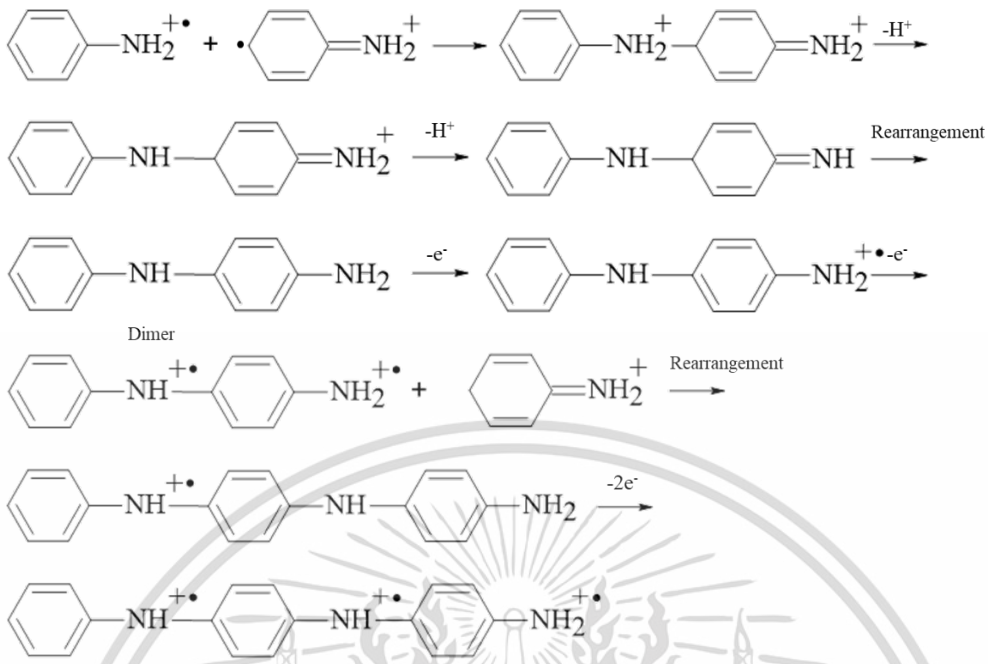
3. กระบวนการทางเคมี (Chemical polymerization)

การสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะนิลีนมอนอเมอร์กับสารตัวเริ่ม (Initiator) เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต, โพแทสเซียมไดโครเมต, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น โดยทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่เป็นกรด การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะให้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่ต้องใช้เครื่องมือเฉพาะ หนึ่งในปฏิกิริยาทางเคมีที่น่าสนใจคือ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization) วิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนแบบพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาค เป็นกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาขึ้นบนสองเฟสที่ไม่ผสมกัน ได้แก่ชั้นตัวทำละลายที่เป็นน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ ในวิธีนี้จะให้พอลิอะนิลีนที่ได้มีความบริสุทธิ์เนื่องจากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง และใช้อุณหภูมิที่ไม่สูง สังเคราะห์ได้ง่าย โดยในขั้นตอนการสังเคราะห์ อะนิลีนมอนอเมอร์จะถูกละลายในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ และในชั้นน้ำนั้นจะมีการเติมแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตที่ละลาย ขั้นตอนในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของ PANI แบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นที่หนึ่ง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์เพื่อให้ได้แรดิคัลประจุบวก โดยแรดิคัลเหล่านี้สามารถเกิดเรโซแนนส์ได้หลายโครงสร้าง แสดงดังรูปที่ 2.19



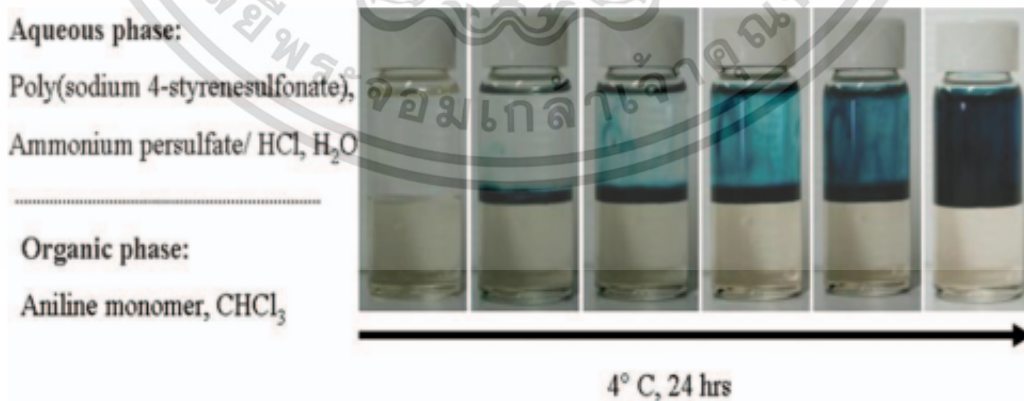
รูปที่ 2.19 โครงสร้างเรโซแนนส์แบบต่างๆ ของแรดิคัลประจุของพอลิอะนิลีน

ขั้นที่สอง คือเกิดการรวมตัวกันของแรดิคัลประจุของมอนอเมอร์อะนิลีน ภายใต้สภาวะกรด ซึ่งขั้นตอนนี้จะดึงโปรตอนออก (Deprotonation) จะได้โครงสร้างไดเมอ ในปฏิกิริยานี้จะเชื่อมต่อกันของไดเมอ ส่วนสุดท้าย คือการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้น มีการต่อของสายโซ่โดยแรดิคัลประจุของไดเมอสำเร็จแสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีน.

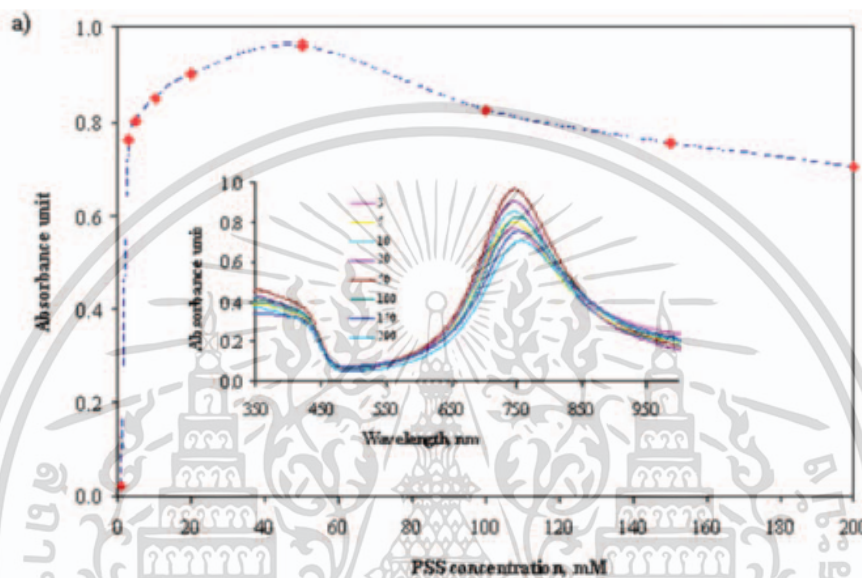
Detsri และคณะ [23] ได้สังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาคโดยอาศัย เฟส 2 เฟสที่แตกต่างกันประกอบด้วยวัฏภาคน้ำ (Aqueous phase) และ วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) โดยใน วัฏภาคน้ำสารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) ถูกผสมกับสารละลาย Ammonium Persulfate (APS) ในสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 1M ในขณะที่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ เตรียมจากอะนิลีนมอนอเมอร์ละลายในสารละลายคลอโรฟอร์ม แสดงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค [23]

ความเข้มข้นของสารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค กล่าวคือ (รูปที่ 2.22) ที่ความเข้มข้นของ PSS ต่ำกว่า 3 มิลลิโมลาร์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะไม่สามารถสังเคราะห์พอลิอะนิลีนได้ ในขณะที่ความเข้มข้น PSS ตั้งแต่ 3-50 มิลลิโมลาร์ พอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ พบค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 750 นาโนเมตร และจะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 100-200 มิลลิโมลาร์ การปรากฏพอลิอะนิลีนจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาคเกิดขึ้นได้เนื่องจากการเกิดแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างหมู่ซัลโฟเนต ($-SO_4^{2-}$) ในโครงสร้างของ PSS และ ($-NH_3^+$) ภายในโครงสร้างของพอลิอะนิลีน เหนี่ยวนำให้เกิดสารประกอบ PANI-PSS



รูปที่ 2.22 ค่าการดูดกลืนแสงของพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาคโดยอาศัยเฟส 2 เฟสที่แตกต่างกันประกอบด้วยวัฏภาคน้ำ (Aqueous phase) และ วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) ภายใต้การศึกษาสภาวะความเข้มข้นของ PSS [23]

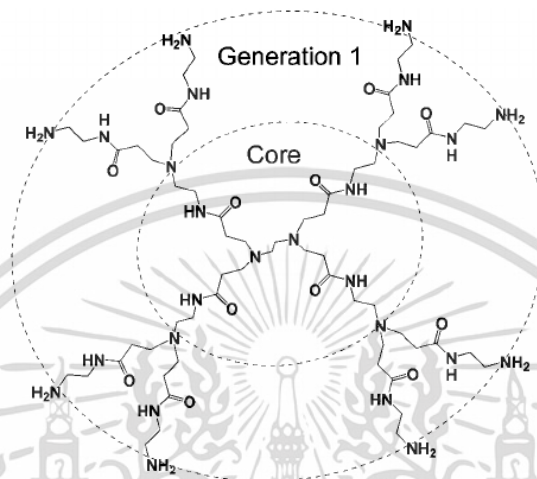
2.5 พอลิอะมิโดเอมีน เดนไดรเมอ (Poly(amidoamine) Dendrimer, PAMAM)

พอลิอะมิโดเอมีน เดนไดรเมอ (PAMAM dendrimer) จัดเป็นวัสดุพอลิเมอชนิดใหม่ ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (Macromolecule) โครงสร้างประกอบด้วยกิ่งก้านจำนวนมาก (Highly branched) และมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวจำนวนมาก มีรูปร่างทรงกลม 3 มิติ PAMAM dendrimer มีความเสถียรทางเคมี มีความเป็นพิษต่ำ และมีความสามารถในการละลายน้ำสูง [24]

2.5.1 โครงสร้างและคุณสมบัติของ PAMAM dendrimer

PAMAM dendrimer ประกอบด้วย แอมโมเนีย (NH_3) หรือเอทิลีนไดเอมีน ($C_2H_8N_2$) เป็นแกนกลาง และจับกับเอมีน หรือเอไมด์ที่อยู่ด้านนอกของโครงสร้างของ PAMAM dendrimers ส่วนปลายจะมีหมู่คาร์บอกซิลิก และต่อกับหมู่เอมีน แสดงดังรูปที่ 2.23 และสามารถแบ่งประเภทของ PAMAM dendrimers ได้ด้วยขนาดและน้ำหนักโมเลกุล สำหรับคุณสมบัติของ PAMAM dendrimer ความหนืดของพอลิเมอชนิดเดนไดรเมอจะมีความหนืดที่ต่ำกว่าพอลิเมอเชิงเส้น โดยพบว่า ความหนืดสูงสุดของเดนไดรเมอจะสูงสุดที่ประเภท 4 (G4) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากนั้นจะลดลง โดยปกติแล้วพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ความหนืดจะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล เนื่องมาจากการที่มีจำนวนกิ่งมากทำให้มีความสามารถในการละลายได้สูง และไวต่อปฏิกิริยามาก นอกจากนี้เคนไดเมอจะมีลักษณะเป็นทรงกลม มีโพรงภายใน และมีพื้นที่ผิวที่มาก [25] มากไปกว่านั้นความสามารถในการละลายยังขึ้นอยู่กับค่า pH โดยพบว่าความสามารถในการละลายสูงสุดที่ pH 7 และลดลงเมื่อ pH 10 และจะพบต่ำสุดที่ pH 4



รูปที่ 2.23 โครงสร้าง PAMAM dendrimer [26]

2.6 การสังเคราะห์วัสดุผสม (Composite materials)

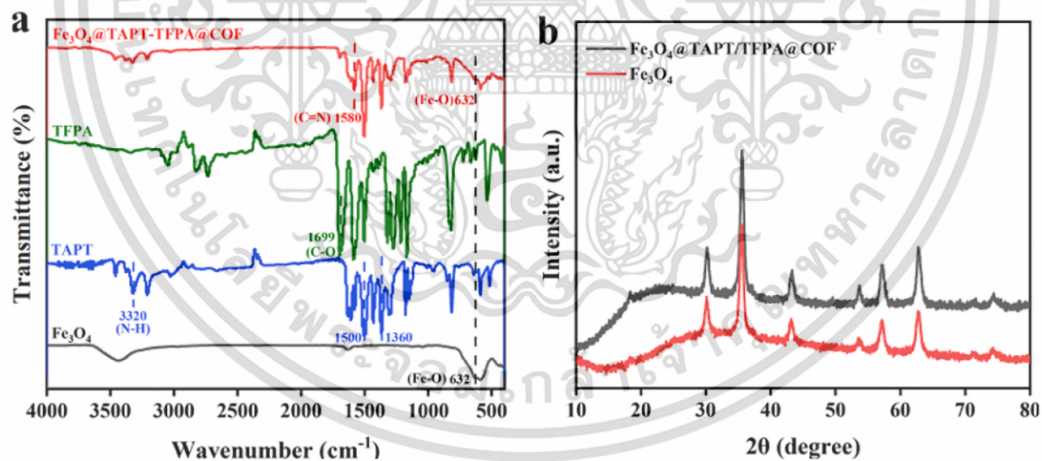
2.6.1 การสังเคราะห์ด้วยคลื่นเสียง (Ultrasonication)

เป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุผสมโดยการอาศัยคลื่นเสียงที่มีความถี่สูงหรือคลื่นอัลตราซาวด์ (Ultrasonic wave) ซึ่งในเทคนิคการสังเคราะห์นี้จะเกิดปรากฏการณ์ควาเวชัน (Cavitation) คือกระบวนการที่เกิดขึ้นในตัวของกลางหรือสารละลายได้รับคลื่นอัลตราโซนิกทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีโดยเกิดจากแรงกลเนื่องมาจากฟองอากาศที่เกิดขึ้น ฟองอากาศที่เกิดขึ้นนั้นมาจากการที่ของเหลวได้รับคลื่นอัลตราโซนิก โดยฟองอากาศที่เกิดขึ้นนี้จะสัมผัสกับแรงสั่นที่เกิดจากคลื่นอัลตราโซนิกทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนก๊าซระหว่างกัน โดยขั้นแรกในการเกิดฟองอากาศต้องอาศัยพลังงานของเสียงที่มีความเข้มสูงกว่า 10 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเพียงพอที่จะสลายพันธะเคมีของสารละลายให้แตกออกจากกันเป็นอนุพันธ์ของไอออนบวกและลบ โดยอนุพันธ์เหล่านี้เองที่เป็นตัวชักนำหรือกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ รวมทั้งไอของสารละลายที่เกิดขึ้นขึ้นต่อมาจะเกิดการแพร่ของไอของสารละลายเข้าไปในฟองอากาศเพิ่มขึ้นจนมีขนาดที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ไม่สามารถหดแรงดันภายในได้ ก็จะเกิดการปลดปล่อยความร้อนออกมา ผลของกระบวนการโซโนเคมีก่อให้เกิดเจ็ทสตรีม (Jet stream) จากการแตกตัวของฟองอากาศ ส่งผลให้เกิดแรงเฉือน (Shear force) และคลื่นกระแทก (Shock wave) จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคด้วยความเร็วสูงและรุนแรง เกิดความร้อนขึ้นตำแหน่งที่ชนเกิดการหลอมตัว ของอนุภาคของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในสารละลาย โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลันทำให้เกิดการฟอร์มเป็นผลึกสารขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยของ Haijuan และคณะ [27] สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตระหว่างอนุภาคแม่เหล็ก Covalent organic frameworks ด้วยการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการสังเคราะห์ โดยเริ่มสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เตรียม $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2.8082 g) และ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.4606 g) ละลายในน้ำปราศจากไอออน ปั่นกวนภายใต้แก๊สไนโตรเจน เติมน้ำ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ อย่างช้าเพื่อให้เกิดตะกอน ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จะได้ตะกอนสีดำและอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เตรียมวัสดุคอมโพสิต เติมน้ำ Fe_3O_4 และ 4,4',4''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyl) trianiline กระจายตัวในเอทานอล 20 mL และนำไปโซนิเค เป็นเวลา 20 min หลังจากนั้น เติมน้ำ tris(4-formylphenyl)amine เติมน้ำ Acetic acid นำไปผสมกันด้วยการโซนิเคชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ล้างด้วย เมทานอลและ tetrahydrofuran ทำให้แห้งเป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำไปทดสอบการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 2.24(a) ในการศึกษาสเปกตรัมของวัสดุคอมโพสิต $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPT-TFPA-COF$ พบสเปกตรัมของ Fe-O ที่เลขคลื่น 632 cm^{-1} ภายในโครงสร้างยังพบสเปกตรัมของ the C-N และ N-H stretching vibration ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ TAPT และพบสเปกตรัมของ C-O เป็นองค์ประกอบของ TFPA มากไปกว่านั้นได้ศึกษาผลึกของวัสดุคอมโพสิตด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 2.24(b) ระบุผลึกที่พบภายในวัสดุนาโนคอมโพสิตเกิดขึ้นตรงกับสารมาตรฐานของ Fe_3O_4 (JCPDS:No.75-1610) พบที่มุม 30.2° , 35.5° , 43.2° , 53.6° , 57.2° , and 62.7° ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการสังเคราะห์โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกสามารถใช้สังเคราะห์วัสดุนาโนคอมโพสิตได้



รูปที่ 2.24 (a) FT-IR สเปกตรัมของ และ (b) XRD pattern ของ Fe_3O_4 , TAPT, TFPA, วัสดุ ดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPT-TFPA-COF$ [27]

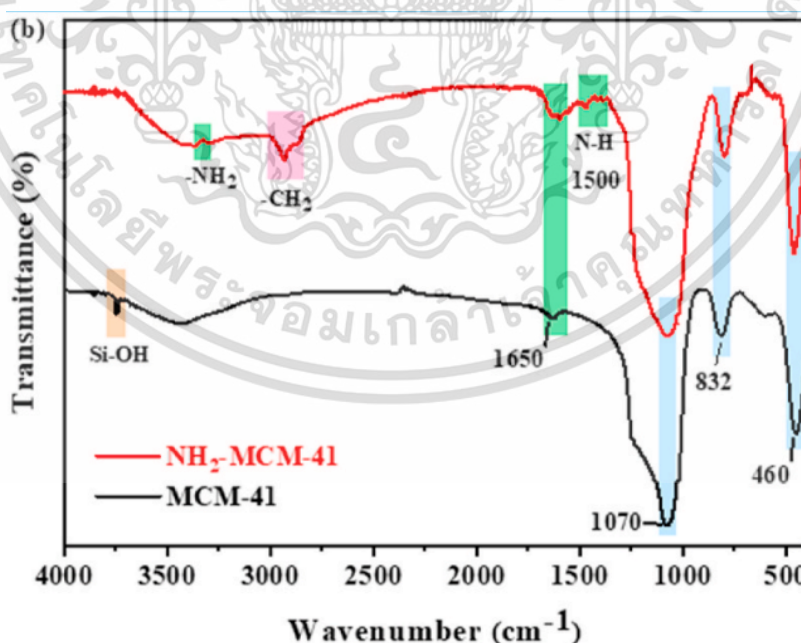
2.6.2 คลื่นความร้อนไมโครเวฟ (Microwave radio)

คลื่นไมโครเวฟจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าโดยมีความถี่อยู่ในช่วง 300 MHz ถึง 300 GHz โดยคลื่นไมโครเวฟจะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน ซึ่งคลื่นพลังงานไมโครเวฟจะถูกส่งตรงไปยังวัสดุจะทำให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลกับสนามแม่เหล็กไฟฟ้าภายในระบบ โดยคลื่นไมโครเวฟสามารถทะลุผ่านวัสดุและให้พลังงานตลอด ความร้อนจึงสามารถเกิดขึ้นได้ตลอด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเกิดตามปริมาณของวัสดุ

งานวิจัยของ Zhen และคณะ [28] ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ซิลิกา (MCM-41) ต่อเข้ากับหมู่ฟังก์ชันอะมิโน ด้วยวิธีการอาศัยคลื่นความร้อนไมโครเวฟ เตรียม MCM-41 โดยนำ Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 40 mL ปั่นกวนเป็นเวลา 30 min ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เติมน้ำซิริก้า อย่างช้าๆ และปรับ pH เท่ากับ 10.5 ด้วย H_2SO_4 ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาต่อด้วยคลื่นความร้อนไมโครเวฟ ใช้กำลังไฟฟ้า 400 วัตต์ 60 min หลังจากนั้นทิ้งให้เย็นนำไปกรอง และทำให้แห้ง สุดท้ายนำไปเผาจะได้ วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ปรับปรุงพื้นผิวโดยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอะมิโน โดยนำ MCM-41 กระจายตัวใน Toluene 100 mL เติม (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) นำไป Refluxed ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นแยกสารละลายและของแข็งออกจากกัน และยืนยันการเกิดวัสดุคอมโพสิตด้วยการตรวจวัด FT-IR แสดงดังรูปที่ 2.25 MCM-41 บริสุทธิ์ แสดงสเปกตรัม asymmetric stretching vibration ของ Si-O-Si, ที่เลขคลื่น 832 cm^{-1} หลังจากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอะมิโนภายใต้โครงสร้างพบสเปกตรัมเกิดขึ้นที่ 3740 cm^{-1} , แสดงถึงสเปกตรัมของ Si-OH พบสเปกตรัมของ primary amine ที่เลขคลื่น 3350 cm^{-1} และ in-plane bending vibrational ของ N-H ที่เลขคลื่น $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ ดังนั้นจากสเปกตรัม FT-IR แสดงให้เห็นว่าการใช้คลื่นความร้อนไมโครเวฟสามารถสร้างวัสดุคอมโพสิตได้จริง

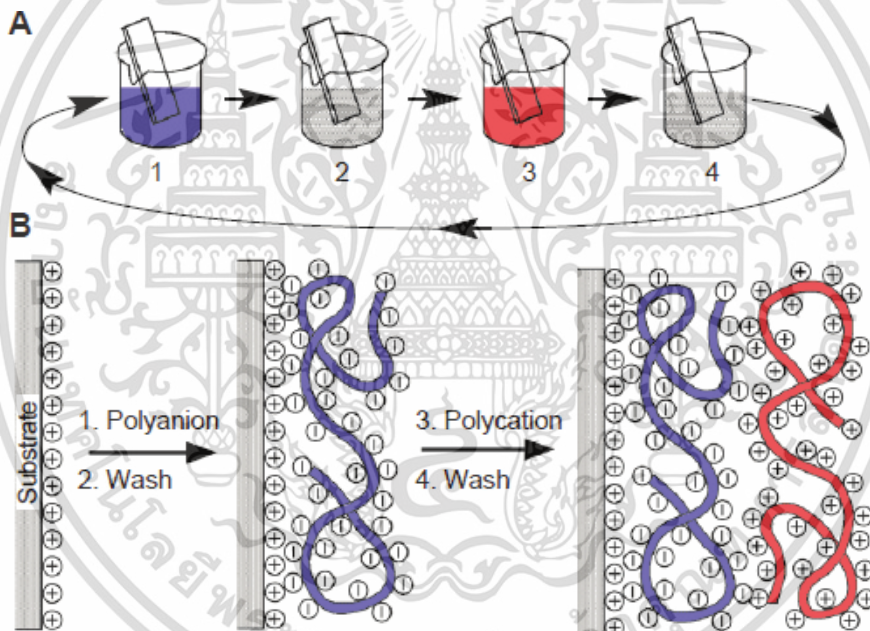


รูปที่ 2.25 FT-IR สเปกตรัมของ MCM-41 และ วัสดุคอมโพสิต (NH_2 -MCM-41) [28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.3 การขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-layer deposition technique)

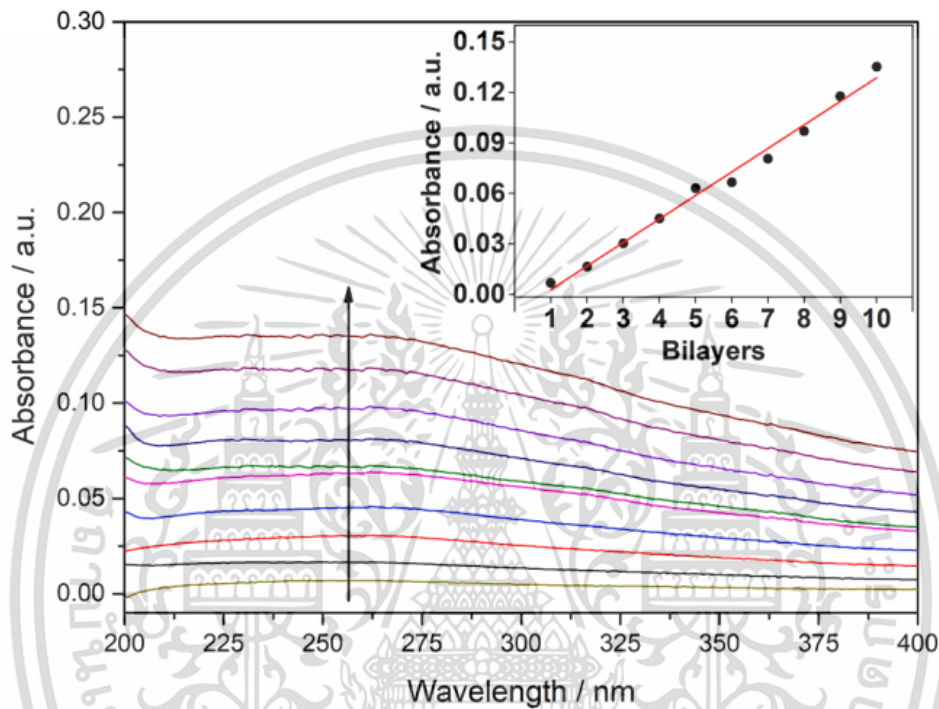
เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น เป็นกระบวนการสร้างวัสดุแบบชั้นต่อชั้น โดยในแต่ละชั้นของวัสดุจะอาศัยอันตรกิริยาที่ต่างกันในในการทำปฏิกิริยา เช่น พันธะไฮโดรเจน โคออดิเนต และแรงทางไฟฟ้า เป็นต้น โดยเทคนิคนี้จะให้ความเสถียรสูงเนื่องจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบและสามารถควบคุมความหนาของชั้นวัสดุได้ ซึ่งเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นสามารถนำมาสร้างวัสดุคอมโพสิตได้ ยกตัวอย่างเช่นการนำไปสร้างแผ่นฟิล์มบาง แสดงวิธีการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นดังรูปที่ 2.26 โดยชั้นแรกนำแผ่นกระจกจุ่มในสารละลายโพลีแอนไอออน (1) แล้วนำไปล้างส่วนที่เกิดออกด้วยน้ำกลั่น (2) สลับไปจุ่มที่สารละลายโพลีแคตไอออน (3) แล้วล้างออกด้วยน้ำกลั่น (4) จากนั้นจะเกิดฟิล์มบางขึ้นบนพื้นผิวของกระจก ทำการทดลองเช่นนี้จนครบจำนวนชั้นที่ศึกษาในการทดลอง มากไปกว่านั้นสามารถนำเทคนิคขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นมาประยุกต์สร้างวัสดุคอมโพสิตกับวัสดุอื่นๆ เช่น พอลิเมอ ควอนตัมดอท อนุภาคคอลลอยด์ ดังนั้นวิธีการนี้จึงเป็นทางเลือกที่ดี และง่ายต่อการสร้างวัสดุคอมโพสิต



รูปที่ 2.26 การสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น [29]

ในงานวิจัยของ Denise และคณะ [30] สร้างฟิล์มคอมโพสิตระหว่าง PDDA/MWCNTs ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น ชั้นแรกเตรียม Substrate โดยใช้เป็นกระจกสไลด์ ซึ่งกระจกสไลด์จะถูกทำความสะอาดก่อนโดย แช่ในสารละลาย $H_2SO_4:H_2O_2$ (3:1, v/v) เป็นเวลา 60 min นำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน เตรียมสารละลาย PDDA 0.05 %w/v และปรับ pH เท่ากับ 6.8 เตรียมสารละลาย MWCNTs นำ 0.005 กรัม MWCNTs กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน นำไป Ultrasonic เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นของ PDDA/MWCNTs ชั้นแรกนำ กระจกสไลด์ที่เตรียมผิว แช่ในสารละลาย PDDA เป็นเวลา

5 นาที ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและนำไปชุ่มต่อในสารละลาย MWCNTs เป็นเวลา 5 นาที ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน และนำไปชุ่มในสารละลาย PDDA สลับกับ สารละลาย MWCNTs จนครบ 10 ชั้น จะได้ฟิล์ม PDDA และ MWCNTs นำแผ่นฟิล์มแต่ละชั้น วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-vis ดังรูป 2.27 พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนชั้นค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ด้วยเช่นกันแสดงถึงการเกิดคอมโพสิตระหว่างชั้นเกิดขึ้นเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ แสดงการเกิดปฏิกิริยาแบบชั้นต่อชั้นเกิดขึ้น



รูปที่ 2.27 UV-vis สเปกตรัม ของ (PDDA/MWCNTs) 10 layers assembled บน quartz slide [30]

2.7 กระบวนการดูดซับ (Adsorption)

โดยกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวสัมผัสของตัวดูดซับ (Adsorbent) ที่เป็นของแข็ง โดยมีการยึดติดและสะสมของโมเลกุลของของเหลว ของแข็ง แก๊ส บนพื้นผิวซึ่งโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับ จะถูกเรียกว่า สารถูกดูดซับ (Adsorbate) โดยกระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นระหว่างสารสองสถานะยึดติดกัน คือ ระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) ที่อยู่ในสถานะของแข็งกับสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่อยู่ในสถานะของแข็ง หรือระหว่างตัวดูดซับที่อยู่ในสถานะของแข็งกับสารถูกดูดซับที่อยู่ในสถานะของเหลว หรือระหว่างตัวดูดซับที่อยู่ในสถานะของแข็งกับสารถูกดูดซับที่อยู่ในสถานะแก๊ส กระบวนการดูดซับจะมีความแตกต่างจากกระบวนการการดูดซึม (Absorption) ที่ตัวดูดซึม (Absorbent) จะอยู่ในสถานะของเหลว โดยในกระบวนการดูดซึม จะเกิดจากการที่สารที่ถูกดูดซึมที่อยู่ในสถานะแก๊สจะแพร่เข้าไปยังตัวดูดซึม แต่ในการดูดซับนั้นเกิดขึ้นโดยสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับอยู่ที่พื้นผิวสัมผัสของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง และเมื่อเกิดกระบวนการดูดซับแล้ว อีกกระบวนการที่เกี่ยวข้อง คือ กระบวนการคายซับ (Desorption) เป็นกระบวนการที่สารถูกดูดซับแพร่ออกจากตัวดูดซับ โดยกระบวนการดูดซับเป็นผลที่เกิดจากพลังงานที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว หรือ

เอ็กสานเป็นเอ็กสาร์ทสวงเวสซหรับการเชิงานพอกการกษเเทนน เมอนุญเดเทนาเบเชบระเษชนดนการวคก
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดแรงดึงบนพื้นผิว ซึ่งแต่ละอะตอมของโมเลกุลจะถูกยึดเหนี่ยวด้วยพันธะระหว่างโมเลกุล เช่น พันธะไฮโดรเจน พันธะโควาเลนต์ พันธะโลหะ และพันธะที่สร้างขึ้นจะขึ้นอยู่กับประเภทของวัสดุที่ดูดซับ โดยจะแบ่งพฤติกรรมการดูดซับออกเป็น การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ซึ่งการดูดซับทางเคมี เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) และตัวดูดซับ (Adsorbent) ทำให้เกิดเป็นพันธะเคมี (Chemical bond) ส่งผลทำให้การดูดซับหรือแรงดูดซับทางเคมีมีความแข็งแรงกว่าการดูดซับทางกายภาพ การกำจัดสารที่ถูกดูดซับออกจากพื้นผิวตัวดูดซับจึงทำได้ยาก และการดูดซับประเภทนี้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น และการดูดซับทางกายภาพ ลักษณะการเกิดเมื่อโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) มายึดจับกับโมเลกุลของตัวดูดซับ (Adsorbent) ด้วยแรงที่อ่อน เช่น แรงแวนเดอวาล (Van der Waal force) แรงทางประจุทางไฟฟ้า (Electrostatics force) โดยแรงดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับสภาพผิวของโมเลกุล โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะยังมีคุณสมบัติทางเคมีเหมือนเดิม สารที่ถูกดูดซับนั้นสามารถดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) โดยในชั้นแรกนั้นสารจะถูกดูดซับบนพื้นผิวและชั้นที่สองจะถูกดูดซับบนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในชั้นแรก จำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ โดยชนิดของตัวดูดซับสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท [31]

1. ตัวดูดซับที่เป็นสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยทั่วไปตัวดูดซับประเภทนี้จะชอบน้ำ และเป็นสารประกอบที่มีขี้ เช่น ซิลิกาเจล และซีโอไลต์ เป็นต้น
2. ตัวดูดซับที่เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งตัวดูดซับประเภทนี้จะมีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ และเป็นสารประกอบที่ไม่มีขี้ เช่น ถ่านกัมมันต์ และกราไฟต์ เป็นต้น
3. ตัวดูดซับที่เป็นสารประกอบที่มีพอลิเมอร์เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งตัวดูดซับประเภทนี้จะมีทั้งที่เป็นสารประกอบที่ไม่มีขี้หรือมีขี้ก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ หรือมีการติดหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นภายในรูพรุน

ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนตัวที่ถูกดูดซับ ที่ถูกดูดซับอยู่บนวัสดุดูดซับกับความเข้มข้นของตัวที่ถูกดูดซับ ณ สภาวะสมดุลโดยตัวที่ถูกดูดซับมีหน่วยเป็นความเข้มข้น เมื่อมีสถานะเป็นของเหลวที่มีการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ โดยจะขึ้นกับความเข้มข้นของตัวที่ถูกดูดซับ หรือคุณสมบัติของตัวที่ถูกดูดซับ เมื่อเกิดกระบวนการดูดซับ ตัวที่ถูกดูดซับจะเกาะติดบนพื้นผิววัสดุดูดซับจนเต็มทำให้แรงดึงระหว่างวัสดุดูดซับอ่อนลงแต่อาจยังคงสามารถดูดซับต่อไปได้เป็นชั้นๆ ซึ่งในความจริงอาจเกิดการดูดซับชั้นที่สองก่อนชั้นแรก ขึ้นอยู่กับไอโซเทอมของการดูดซับ โดยสามารถพิจารณาได้จาก ไอโซเทอมแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และไอโซเทอมการดูดซับฟรุนดลิช (Freundlich isotherm)

ก. ไอโซเทอมแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) : แบบจำลองนี้พัฒนาขึ้นจากการดูดซับก๊าซที่ผิวของแข็ง โดยพลังงานที่ใช้ในการดูดซับมีค่าคงที่และไม่ขึ้นกับคุณสมบัติของพื้นผิว การดูดซับจะเกิดเฉพาะที่แยกสารเป็นเอกลักษณ์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ เมื่ออนุญาตให้เข้าเว็บไซต์นี้เป็นการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวดูดซับ และการดูดซับจะเกิดขึ้นมากที่สุดเมื่อโมเลกุลตัวถูกดูดซับเกาะบนผิวตัวดูดซับเพียงอย่างเดียว ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว โดยสมมติฐานว่า วัสดุมีพื้นที่ผิวในการดูดซับจำกัด โดยแต่ละตำแหน่ง จะดูดซับโมเลกุลของสารดูดซับได้เพียง 1 โมเลกุล นอกจากนี้ในแต่ละตำแหน่ง จะมีค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ ต่อมาโมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งในการดูดซับ การจัดเรียงตัวเป็นชั้นเดียว (Monolayer) ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน ทำให้พลังงานของการดูดซับเหมือนกันในทุกพื้นที่ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นแรงอ่อนๆ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ สมการการดูดซับของแลงเมียร์สามารถเขียนได้ทั้งสมการที่ 1.1 [32]

$$q = \frac{X}{m} = \frac{Kq_m C_e}{1 + KC_e} \quad (1.1)$$

นำสมการที่ 1 จัดให้อยู่ในรูปของเส้นตรง สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 1.2

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (1.2)$$

เมื่อ q_e = ความสามารถในการดูดซับที่ความเข้มข้นสมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

q_0 = ความสามารถสูงสุดในการดูดซับแบบชั้นเดียว (มิลลิกรัมต่อกรัม)

K = ค่าคงที่การดูดซับ

C_e = ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร)

โดยสามารถเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{q}$ และ $\frac{1}{C_e}$ จะได้กราฟเส้นตรงมีค่าความชันเท่ากับ $\frac{1}{Kq_m}$ และจุดตัดแกน y เท่ากับ $\frac{1}{q_m}$

ข. ไอโซเทอมการดูดซับฟรุนดลิช (Freundlich isotherm): สมการฟรุนดลิช สามารถนำมาใช้ได้ทั้งการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี โดยใช้อธิบายการดูดซับของสารประกอบประเภทอินทรีย์และสารอนินทรีย์บนตัวดูดซับหลายประเภท เช่น เรซินสังเคราะห์ ถ่านกัมมันต์ ใช้สำหรับอธิบายไอโซเทอมการดูดซับจากสมมติฐานที่ว่า พื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (มีลักษณะขรุขระ) โดยโมเลกุลของตัวดูดซับอาจเกาะติดได้มากกว่า 1 ชั้น (Multilayer) ส่วนใหญ่นิยมใช้อธิบายการดูดซับวัสดุจำพวกคาร์บอนซึ่งมีรูปแบบสมการแสดงดัง สมการที่ 1.3

$$q = \frac{x}{m} = KC_e^{1/n} \quad (1.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ 3 สมการยังไม่ให้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง โดย K และ n เป็นค่าคงที่ของฟรอนด์ลิช (Freundlich constant) ของแต่ละระบบที่กำลังศึกษาหรือทดลอง และ n ใช้อธิบายลักษณะไอโซเทอมของการดูดซับ โดยทั่วไป n จะมีค่ามากกว่า 1 เมื่อนำสมการที่ 3 จัดรูปใหม่ให้อยู่ในรูปของเส้นตรงจะได้ดังสมการที่ 1.4

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log q$ และ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ หาก $1/n$ มีค่าเท่ากับ 1 บ่งบอกได้ถึงไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง $1/n$ น้อยกว่า 1 บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับจะต่ำในทุกค่าของความเข้มข้น C หรือสรุปได้ว่ามีปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับปริมาณที่จำกัด และเมื่อ $1/n$ มากกว่า 1 บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับจะดูดซับได้มาก หรือมีการเปลี่ยนแปลงบนตัวดูดซับ ทำให้จุสสารที่ต้องการดูดซับได้มากขึ้น

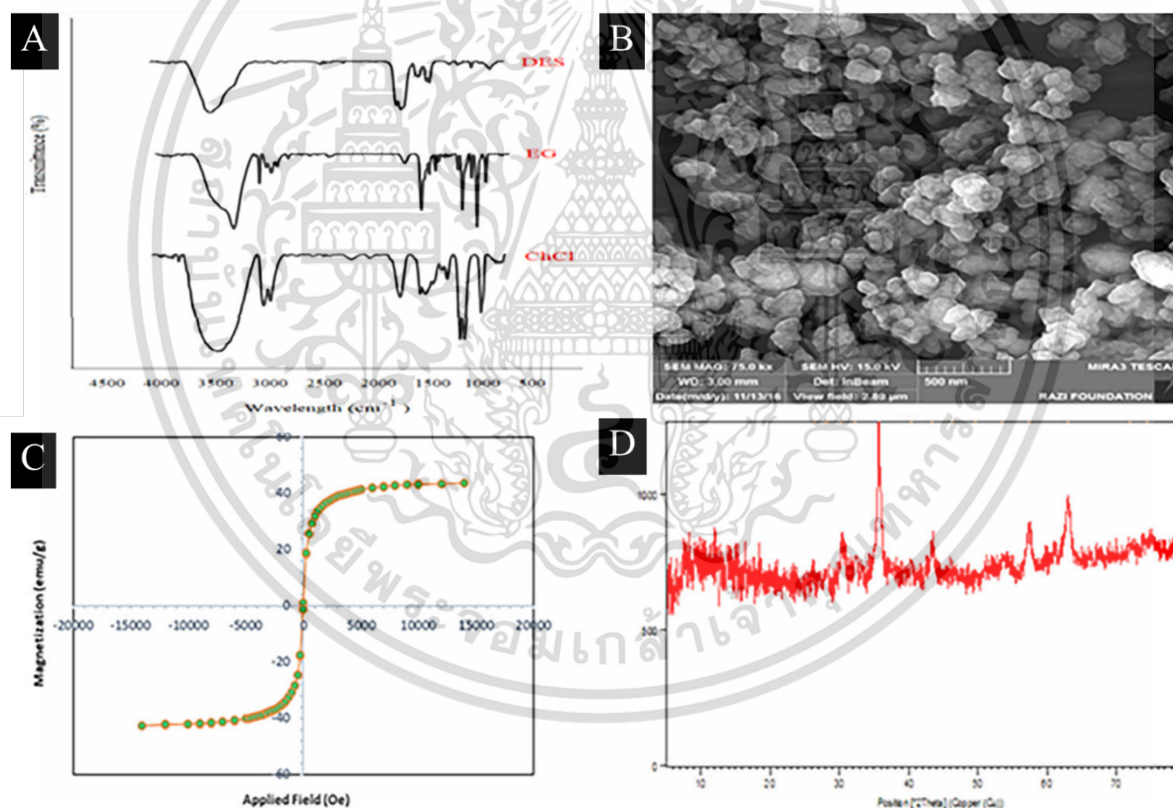
2.8 การสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก (Magnetic Solid Phase Extraction; MSPE)

การสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก (Magnetic Solid Phase Extraction ; MSPE) เป็นวิธีการเตรียมตัวอย่างก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้น ซึ่งการเตรียมตัวอย่างก่อนที่จะนำสารตัวอย่างเข้าสู่ระบบโครมาโทกราฟีแบบของเหลวสมรรถนะสูง เป็นเรื่องที่สำคัญมาก เนื่องจากในตัวอย่างนั้นมีการปนเปื้อนมากมายหรืออาจมีสารที่เราไม่ต้องการวิเคราะห์อยู่มาก ซึ่งเทคนิค MSPE ถูกพัฒนามาจาก การสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid-phase extraction (SPE) เทคนิคนี้ใช้สำหรับสกัดสารที่สนใจ เป็นเทคนิคที่สารตัวอย่างจะไหลผ่านตัวดูดซับที่ถูกบรรจุไว้ในคาร์ทริดจ์และทำให้สารที่สนใจวิเคราะห์เกิดอันตรกิริยากับตัวดูดซับ จากนั้นจะถูกชะออกด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ โดยเทคนิค MSPE จะมีการเติมเหล็กที่มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กเข้าไปในตัวดูดซับ ทำให้สามารถใช้สนามแม่เหล็กภายนอกแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายตัวอย่างได้อย่างง่ายดาย โดยที่เทคนิค MSPE ไม่จำเป็นต้องบรรจุตัวดูดซับไว้ในคาร์ทริดจ์ จึงลดปัญหาการอุดตันได้ และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง วัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้สำหรับสร้างวัสดุดูดซับโดยใช้เทคนิคการสกัด MSPE นิยมใช้วัสดุนาโน เช่น ท่อนาโนคาร์บอน และกราฟีน เป็นต้น เนื่องจากวัสดุนาโนคาร์บอนเหล่านี้สามารถเกิดอันตรกิริยาแบบพาย-พาย ($\pi - \pi$ Interaction) และแรงวาน เดอร์วาล์ว (Van der Waals) กับสารกลุ่มที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และสารที่มีวงแหวนเบนซีน หรือมีพันธะคู่ที่มีการคอนจูเกตกัน ทำให้สามารถแยกหรือสกัดสาร ที่สนใจวิเคราะห์จำพวกโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้

จากงานวิจัยของ Milad และคณะ [33] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ พอลิเมทิลโดพามีนร่วมกับอนุภาคแม่เหล็กนาโน สำหรับใช้ในกระบวนการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก เพื่อดูดซับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน จากน้ำตัวอย่าง ซึ่งมีการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่างสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ และเฟอร์รัสคลอไรด์ โดยใช้ NaOH เป็นสารช่วยให้เกิดตะกอน หลังจากได้ อนุภาคแม่เหล็กนาโนเรียบร้อยแล้ว นำมาทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทิลโดพามีนต่อ เริ่มจากการนำ อนุภาคแม่เหล็ก 500 มิลลิกรัม กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออนและ เอทอนอล ที่อัตราส่วน 2:1 และเติม เมทิลโดพามีน 500 มิลลิกรัม เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มิลลิกรัม เติมนลงไปอย่างช้าๆ ทำการ Reflux เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้ไนโตรเจนก๊าซ สุดท้ายล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและนำไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มากไปกว่านั้นยังมีการศึกษาตัวทำลายสำหรับการชะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเตรียมสารละลายผสม Tetramethylammonium chloride: Lactic acid อัตราส่วน 1:2, 1:3 และ 1:4 และ Tetramethylammonium chloride: ethylene glycol ด้วยอัตราส่วน 1:3 ปั่นกวน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นศึกษาเอกลักษณ์ของวัสดุดูดซับ วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับ ดังรูปที่ 2.28 (A) พบการสั่นของ (Choline chloride) ที่ 1071 cm^{-1} (C-N) และ 3412 cm^{-1} (O-H) ยืนยันได้ว่าเป็นโครงสร้างของ Choline chloride การสั่นของ Ethylene glycol พบที่ 3589 cm^{-1} แสดงถึง (O-H) ศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค FE-SEM ดังรูป 2.28 (B) พบว่าลักษณะอนุภาคมีรูปร่างทรงกลม และทดสอบคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กด้วย VSM ดังรูป 2.28 (C) มีค่าเท่ากับ 40 emu g^{-1} ทดสอบระนาบความเป็นผลึกของโครงสร้างด้วย XRD แสดงดังรูป 2.28 (D) พบว่าวัสดุดูดซับแสดงระนาบผลึก ตรงกับสารมาตรฐานของ Fe_3O_4 (JCPDS: 00-019-0629)

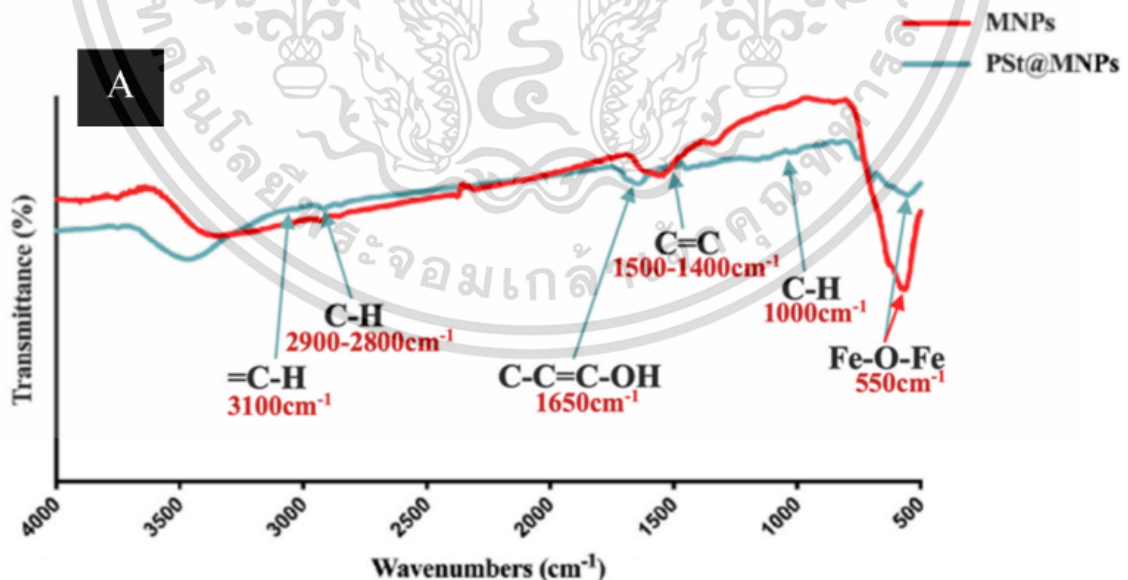


รูปที่ 2.28 (A) FT-IR สเปกตรัมในการเตรียม DES, (B) ภาพ FE-SEM ของ Fe_3O_4 @PMDP, (C) คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของ Fe_3O_4 @PMDP, (D) ระนาบผลึก XRD ของ Fe_3O_4 @PMDP [33]

และได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับและคายซับ ให้ผลการทดลองคือ ปริมาตรตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 2 มิลลิกรัม ใช้เวลาในการดูดซับ 15 นาที และ คายซับ 1 นาที โดยใช้สารละลายในการคายซับ 25 ไมโครลิตร มากไปกว่านั้นศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับ โดยสามารถวิเคราะห์เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบ PAHs ได้ในช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น 0.1–500 ไมโครกรัมต่อลิตร ได้ค่า R^2 เท่ากับ 0.9986 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดอยู่ในช่วง และ ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวิเคราะห์อยู่ในช่วง เท่ากับ 0.03–0.14 ไมโครกรัมต่อลิตร และ 0.9–0.46 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ซึ่งวัสดุดูดซับนี้สามารถดูดซับสารตัวอย่างได้อย่างดีเยี่ยมมีประสิทธิภาพ

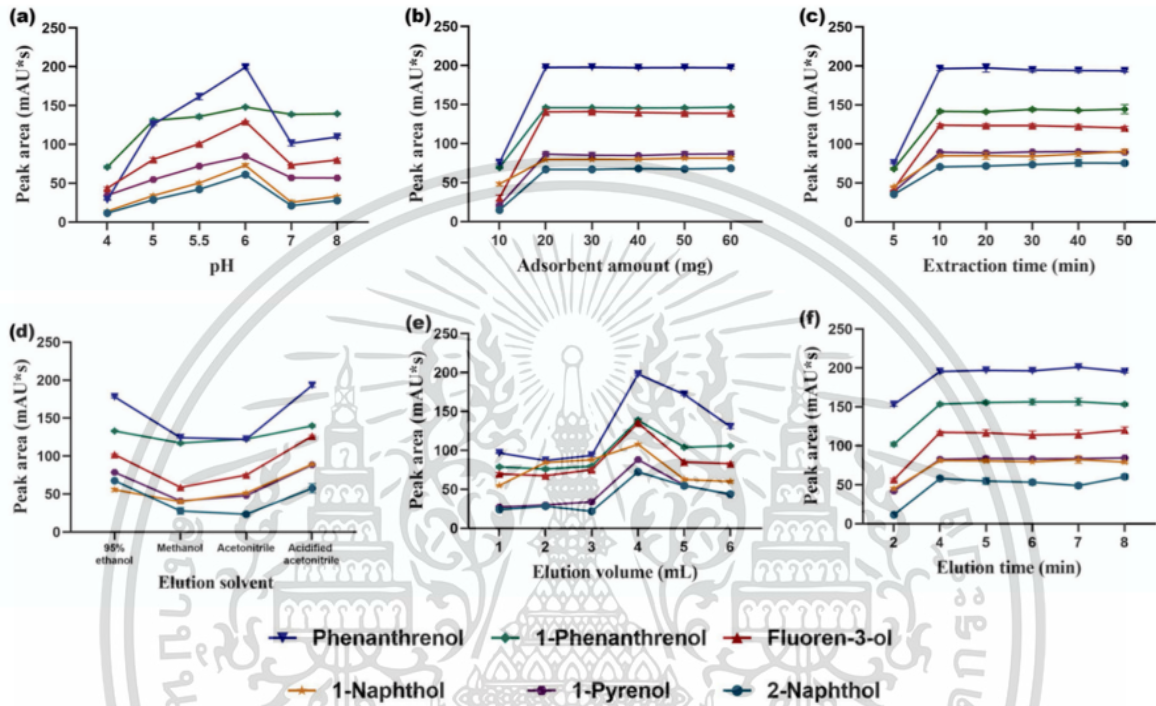
งานวิจัยของ Xiaohan และคณะ [34] ทำการสกัด โพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนด้วยเทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก ซึ่งได้สังเคราะห์พอลิสไตรีนบนอนุภาคเหล็กนาโนในการสกัดสารประกอบ PAHs ออกจาก ยูเรีย ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารละลายเฟอร์ริก และเพอร์ร็อคโลไรด์ ทำให้ตกตะกอนด้วย NaOH เมื่อได้อนุภาคแม่เหล็กนาโนเรียบร้อยแล้ว นำ Oleic acid กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน ปั่นกวนภายใต้สภาวะไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติม Sodium dodecyl benzene sulfonate ลงในปฏิกิริยาปั่นกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที และเติม Styrene และ Methacrylic acid เติม อนุภาคเหล็กนาโนที่กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออนเรียบร้อยแล้ว สุดท้ายเติม Potassium persulfate ซึ่งทำหน้าที่เป็น ตัวเริ่มต้นของการเกิดพอลิเมอไรเซชันของพอลิสไตรีน ตั้งไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันที่สมบูรณ์ นำวัสดุดูดซับมาทดสอบเอกลักษณ์ โดยจะวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิววัสดุดูดซับ ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูป 2.29 สเปกตรัมของอนุภาคแม่เหล็กนาโนบริสุทธิ์พบการสั่นที่ 550 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Fe-O และสเปกตรัมของนาโนคอมโพสิต พบการสั่นที่ 1650 cm^{-1} แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิลิกในองประกอบของ Methacrylic acid และมีพีคของ Fe-O เกิดขึ้นที่ 700 cm^{-1} ดังนั้น เทคนิค FT-IR ยืนยันได้ว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์นาโนคอมโพสิต



รูปที่ 2.29 FT-IR สเปกตรัมของ MNPs และ PSt@MNPs (A) [34]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานวิจัยได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดสารประกอบ PAHs ออกจากสารละลายยูเรีย แสดงในรูปที่ 2.30 โดยพบว่า pH ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 6 ปริมาณตัวดูดซับ เท่าเท่ากับ 20 มิลลิกรัม เวลาในการสกัด 10 นาที สารละลายในการคายซับคือ Acidified acetonitrile ปริมาตรของสารที่ใช้ คายซับ 4 มิลลิลิตร เวลาที่ใช้ในการคายซับ 4 นาที



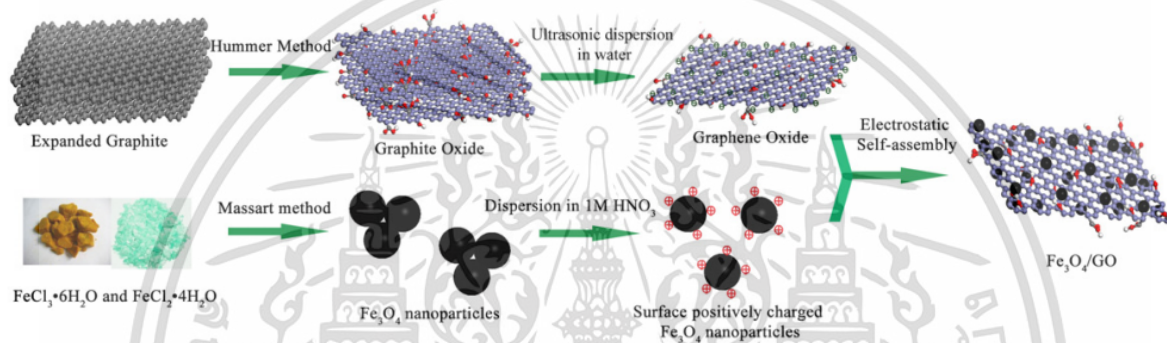
รูปที่ 2.30 ปัจจัยที่ผลต่อการดูดซับของวัสดุดูดซับ (A) pH ของสารละลายตัวอย่าง; (B) ปริมาณตัวดูดซับ; (C) เวลาสำหรับการคายซับ; (D) ชนิดสารละลายสำหรับคายซับ; (E) ปริมาตรสารละลายสำหรับคายซับ และ (F) เวลาสำหรับการคายซับ [34]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.9.1 Facile and tunable fabrication of Fe_3O_4 /graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [6]

Qiang Han และคณะ ได้สังเคราะห์นาโนคอมโพสิทระหว่างอนุภาคแม่เหล็กและกราฟีนออกไซด์ (Fe_3O_4 /Graphene oxide nanocomposites) กระบวนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.31 ในการเกิดปฏิกิริยาอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนแม่เหล็กและกราฟีนออกไซด์แบบแรงทางไฟฟ้า กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) สังเคราะห์ได้จากวิธีของ Hummers และอนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Fe_3O_4 nanoparticles) สังเคราะห์ได้จากวิธีของ Massart ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กถูกสังเคราะห์ผ่านวิธีการตกตะกอนร่วม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

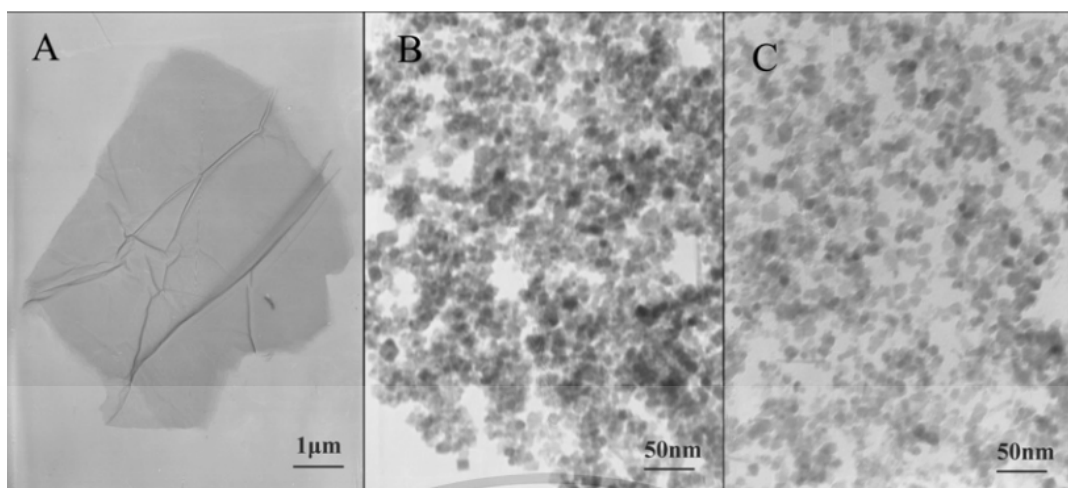
นำ FeCl_3 และ FeCl_2 เติมน้ำปราศจากไอออน 150 mL นำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และหยุดแอมโมเนียม ปั่นกวนต่อ เป็นเวลา 30 min ภายใต้ไนโตรเจนแก๊ส จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นตะกอนออกมาล้างออกด้วยน้ำและเอทานอล และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งการสังเคราะห์กราฟีน เตรียม NaNO_3 และ KMNO_4 เติมลงในกรด H_2SO_4 ปั่นกวนภายใต้อ่างน้ำแข็ง หลังจากเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เติมน้ำปราศจากไอออน ทำปฏิกิริยาต่อที่อุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 min สุดท้ายเติม H_2O_2 นำไปอบให้แห้งจะได้กราฟีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ สุดท้ายสังเคราะห์ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Graphene oxide nanocomposites}$ ปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนแม่เหล็กให้เป็นประจุบวกโดยการนำ Fe_3O_4 มากระจายตัวในกรดไนตริก จากนั้น เติม Graphene oxide ที่ผ่านการ Ultrasonication ในน้ำเรียบร้อยแล้ว ลงไปในสารละลายที่มี Fe_3O_4 และปั่นกวนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งที่ 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.31 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene oxide nanocomposites}$ [6]

ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุนาโนคอมโพสิต ด้วยเทคนิค TEM แสดงดังรูปที่ 2.32 จากการภาพ Fe_3O_4 บริสุทธิ์ มีลักษณะทรงกลมมีขนาดอยู่ที่ 10 nm และ GO บริสุทธิ์มีลักษณะเป็นแผ่นพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ เมื่อนำทั้งสองมาสร้างวัสดุนาโนคอมโพสิตพบว่าการยึดเกาะของอนุภาคเหล็กนาโนเกาะอยู่บนแผ่นของกราฟีนออกไซด์ ดังนั้น อนุภาคเหล็กนาโนและกราฟีนออกไซด์สามารถจับกันด้วยแรงทางไฟฟ้า และเกิดนาโนคอมโพสิตเกิดขึ้น มากไปกว่านั้นได้นำวัสดุนาโนคอมโพสิตมาดูดซับสารประกอบ PAHs และมีการศึกษาสถานะที่เหมาะสมของวัสดุนาโนคอมโพสิตพบว่า ใช้ปริมาณตัวดูดซับ 40 mg ปริมาตรตัวอย่าง 50 mL เวลาสำหรับการดูดซับคือ 10 นาที และเวลาในการคายซับ 3 นาที ชนิดของสารละลายคายซับคือ acetonitrile/dichloromethane (4:1) ปริมาตรสารละลายคายซับ 2 mL นำไปศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุในการสกัดพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยในการตรวจวัดทั้งหมดจะใช้ร่วมกับเทคนิค HPLC-UV ซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเป็นเส้นตรง (Regression coefficients) เท่ากับ 0.983–0.999 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด 0.09 to 0.19 ng mL^{-1} ต่อมาได้มีการศึกษากับตัวอย่างจริง ซึ่งได้ค่าร้อยละการคืนกลับ อยู่ระหว่าง 76.8–101.2 % ดังนั้นวัสดุที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถใช้เป็นตัวสกัดสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้อย่างง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

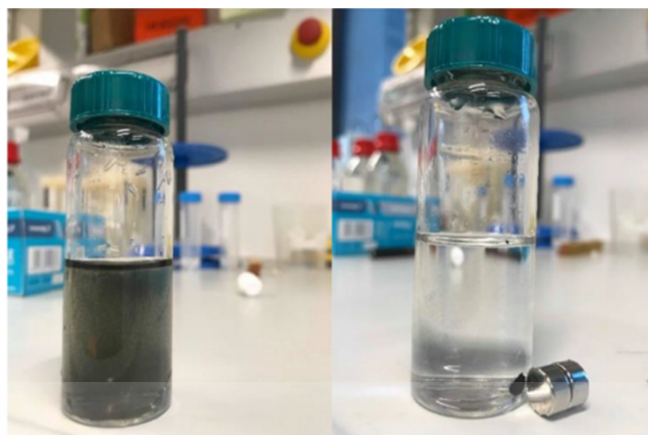


รูปที่ 2.32 TEM ของ (A) GO, (B) Fe_3O_4 , (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ [6]

2.9.2 Ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction of PAHs and N-PAHs from water samples with a magnetic polyaniline modified graphene oxide [8]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการดัดแปลงแมกนีตติกกราฟีนออกไซด์พอลิอะนิลีนนาโนคอมโพสิต สำหรับใช้ในการสกัดด้วยอนุภาคของแข็งแม่เหล็ก และใช้คลื่นเสียงช่วยในการสกัดพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Polycyclic aromatic hydrocarbons ,PAHs) และ ไนเตรตพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, N-PAHs) ออกจากน้ำตัวอย่าง และทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยนำ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หยดสารละลายแอมโมเนียม เพื่อปรับ pH เท่ากับ 10 ปั่นกวนต่อที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส สุดท้ายนำไปทำให้แห้งด้วยเทคนิค Freeze-drying นำ อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่ได้มาผสมกับ Graphene oxide ที่กระจายตัวในน้ำ นำไป ultrasonic เป็นเวลา 10 นาที เติม Aniline monomer ที่อุณหภูมิ 0-5 องศาเซลเซียส ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที และเติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตลงไป เก็บไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 0-5 องศาเซลเซียส ทำให้แห้งด้วยการ Freeze-dried นำไปดูดซับสารประกอบ PAHs และสารประกอบ N-PAHs ซึ่งมีการ ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการดูดซับสารประกอบ PAHs และสารประกอบ N-PAHs แสดงวิธีการดูดซับดังรูปที่ 2.33 พบว่าในการดูดซับใช้ปริมาณตัวดูดซับ 2.5 มิลลิกรัม ปริมาตรตัวอย่าง 20 มิลลิลิตร เวลาในการดูดซับ 15 นาที โดยใช้ acetonitrile เป็นสารละลาย สำหรับการคายซับ ปริมาณ 150 ไมโครลิตร ใช้เวลาในการคายซับ 5 นาที ดังนั้นวิธีการสกัดสารด้วยเฟสของแข็งที่พัฒนานี้ถือว่าเป็นวิธีที่ดีและมีประสิทธิภาพ มีความไวในการตรวจวัดที่ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

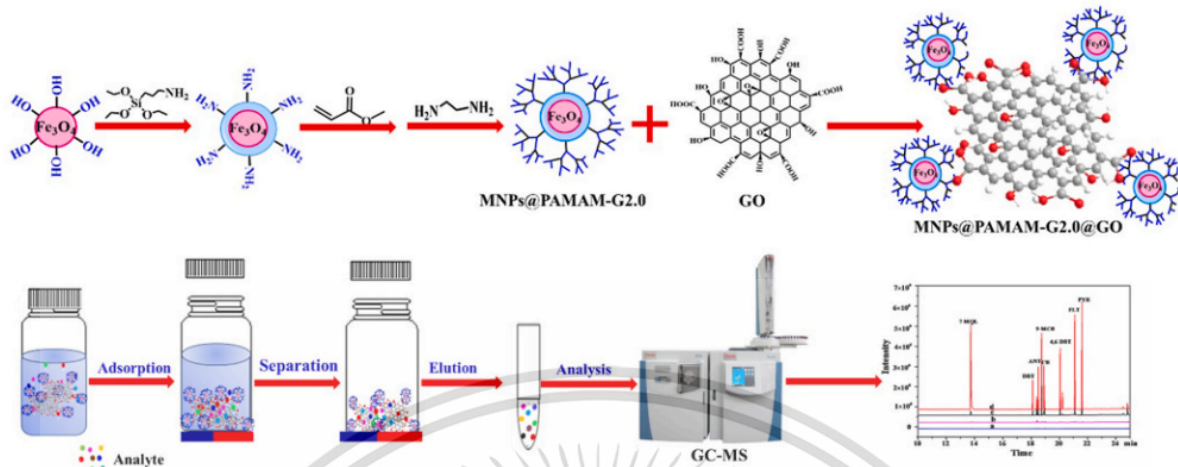


รูปที่ 2.33 แสดงวิธีการดูดซับ สารประกอบ PAHs และ N-PAHs ด้วย Magnetic polyaniline modified graphene oxide [8]

2.9.3 Graphene oxide modified magnetic polyamidoamide dendrimers based magnetic solid phase extraction for sensitive measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons [7]

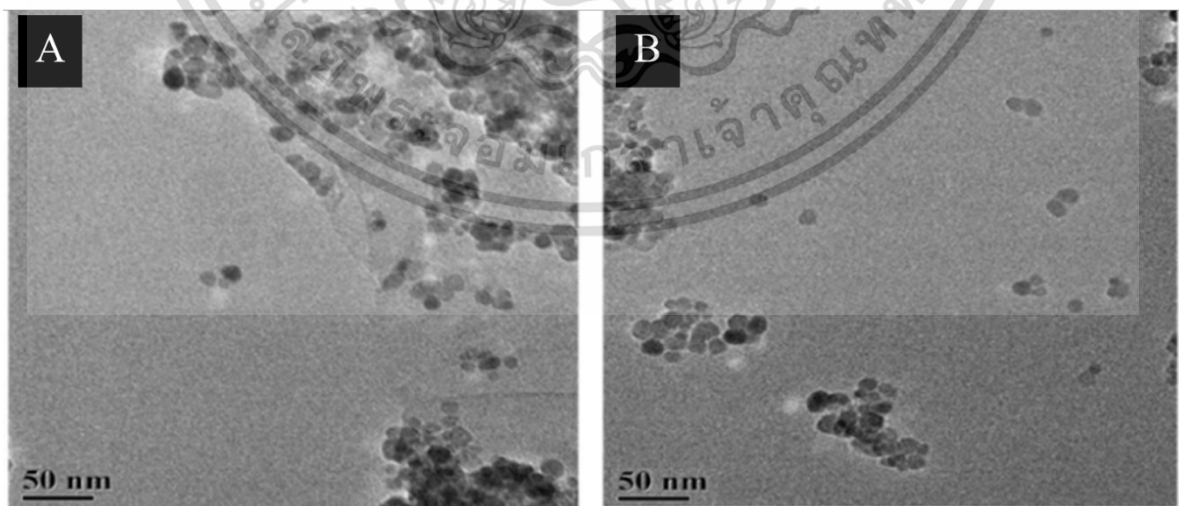
Yayan และคณะ ได้ทำการสร้างวัสดุดูดซับกราฟีนออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยแม่เหล็กพอลิอะมิโดเอมีน สำหรับใช้ดูดซับพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนได้สำเร็จ สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีตกตะกอนร่วมระหว่าง เติม $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ เติมน้ำปราศจากไอออน นำไปปั่นกวน และหยุดด้วยแอมโมเนียม นำไปปั่นกวนและให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้ตะกอนสีดำ และนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ต่อมาสังเคราะห์พอลิอะมิโดเอมีนร่วมกับอนุภาคแม่เหล็กนาโน นำอนุภาคแม่เหล็กนาโนกระจายตัวในเมทานอล ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที เติม 3-aminopropyl triethoxysilane ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จะได้พอลิอะมิโดเอมีน G0 นำ G0 กระจายตัวในเมทานอล ปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที และหยุด Methyl Acrylate ที่กระจายตัวอยู่ในเมทานอล นำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 7 ชั่วโมง นำไปทำให้แห้ง จะได้ พอลิอะมิโดเอมีน G0.5 นำ G0.5 กระจายตัวในเมทานอลนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 20 นาที และหยุด Ethylenediamine ปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำไปทำให้แห้งจะได้ พอลิอะมิโดเอมีน G1 และในงานวิจัยได้ใช้ พอลิอะมิโดเอมีน G2 โดยทำการทดลองซ้ำในขั้นแรกเตรียมอนุภาคแม่เหล็กนาโนและพอลิอะมิโดเอมีนร่วมกับกราฟีนออกไซด์ เติม N-Hydroxysuccinimide และกราฟีนออกไซด์ ลงในน้ำ ผสมให้เข้ากัน เติม 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ 0°C สุดท้ายเติม MNPs@PAMAM-G2.0 ที่กระจายตัวในสารละลายเมทานอล และทำการปั่นกวนในที่มืด ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน สุดท้ายนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในการตรวจวัดปริมาณ PAHs โดยกระบวนการสังเคราะห์และตรวจวัด PAHs แสดงดังรูปที่ 2.34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.34 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุ Graphene oxide modified magnetic polyamidoamide dendrimers และการตรวจวิเคราะห์สารประกอบ PAHs [7]

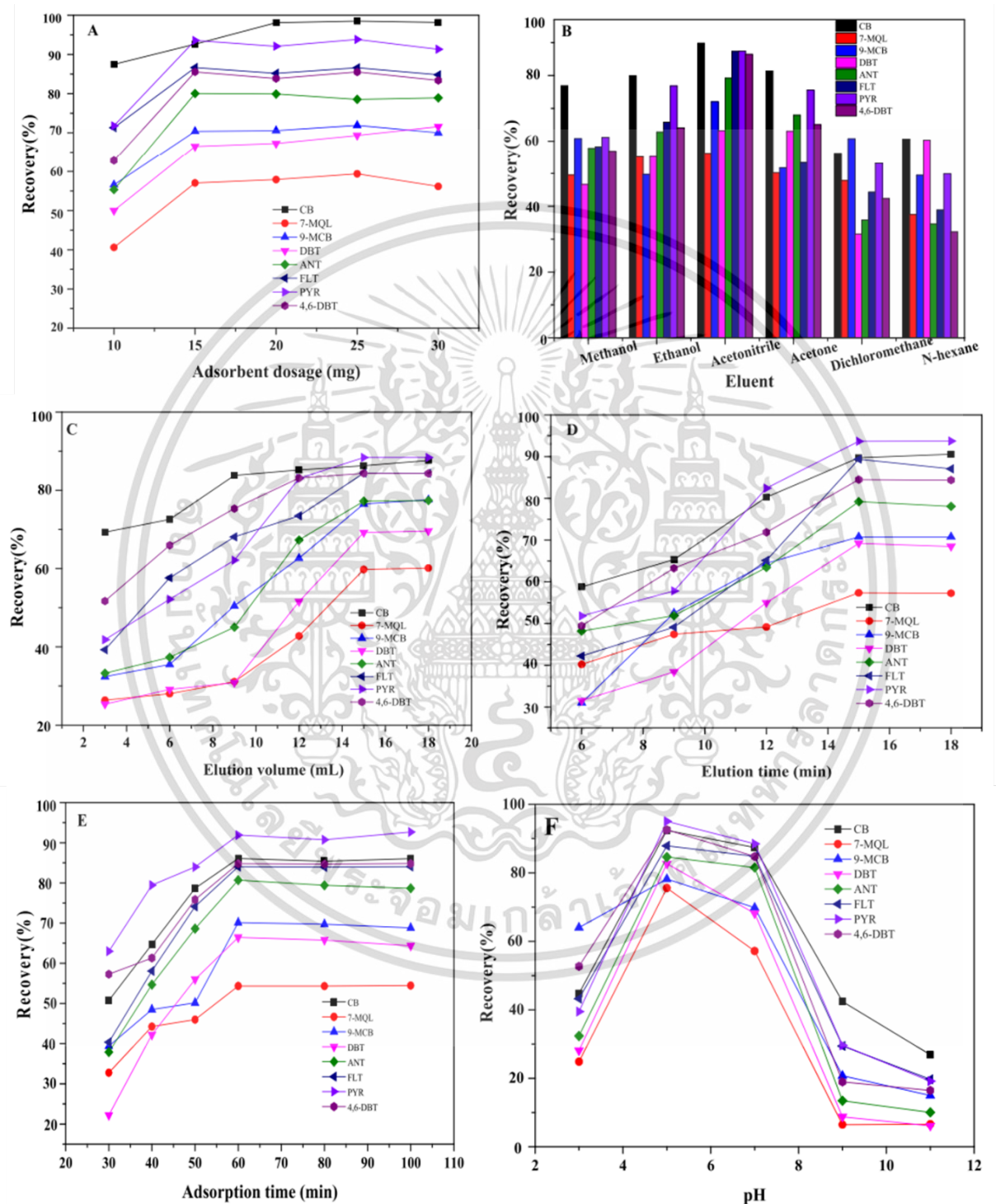
ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุดูดซับ ด้วยเทคนิค TEM แสดงดังรูปที่ 2.35 พบว่าในรูปที่ 2.35(A) แสดงถึง MNPs@PAMAM-G2.0@GO พบลักษณะเป็นแผ่นเรียบแสดงถึงลักษณะทางกายภาพของ GO และมีการเกาะติดของอนุภาคแม่เหล็กนาโน เมื่อเทียบกับ รูปที่ 2.35(B) แสดงถึงลักษณะทางกายภาพของ MNPs@PAMAM-G2.0 พบแต่อนุภาคทรงกลมไม่มีแผ่นเรียบของกราฟีน ดังนั้นสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมโพสิตสำเร็จ ได้ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับ พบว่า วัสดุดูดซับที่ไม่มี GO มีพื้นที่ผิวเท่ากับ $26.158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ และเทียบกับวัสดุดูดซับที่มี GO มีพื้นที่ผิวมากขึ้นอยู่ที่ $42.914 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ดังนั้นสรุปได้ว่า GO ได้เข้าไปเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับวัสดุดูดซับ



รูปที่ 2.35 ภาพ TEM ของ (A) MNPs@PAMAM-G2.0@GO และ (B) MNPs@PAMAM-G2.0 [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของวัสดุดูดซับ แสดงดังรูป 2.36 โดยใช้จำนวนตัวดูดซับ 15 มิลลิกรัม ในตัวอย่างน้ำ 80 มิลลิลิตร ใช้เวลาในการดูดซับ 60 นาที ชนิดของสารละลายใช้สำหรับคายซับคือ Acetonitrile ใช้ในปริมาณ 15 มิลลิลิตร ใช้เวลาในการคายซับ 15 นาที pH ของสารละลายตัวอย่างที่เหมาะสมคือ pH 7



รูปที่ 2.36 ปัจจัยที่ผลต่อการดูดซับของวัสดุดูดซับ (A)ปริมาณตัวดูดซับ; (B) ชนิดสารละลายสำหรับคายซับ; (C) ปริมาตรสารละลายสำหรับคายซับ; (D) เวลาสำหรับการคายซับ; (E) เวลาสำหรับการคายซับ; (F) pH ของสารละลายตัวอย่าง [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงาน

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดเกี่ยวกับอุปกรณ์ สารเคมี และกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ คูดซ์บแม่เหล็กนาโนของพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ ควอนตัมดอท ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$) และวิธีการวิเคราะห์สารประกอบ PAHs ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูงร่วมกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- ปีกเกอร์
- หลอดหยด
- แท่งแก้วคนสาร
- กระจกบ่อน้ำกลั่น
- เครื่องปั่นกวน
- ขวดปรับปริมาตร
- ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Shimadzu UV-1800, Kyoto, Japan)
- ฟลูออโรเมตริกอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ IRTracer-100 (Shimadzu, Kyoto, Japan)
- เครื่องตรวจวัดเอกซเรย์ดีฟแฟรกชัน (Rikagu smartlab, Japan) ใช้ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) ตรวจวัดด้วยมุม 2θ ระหว่าง $5^\circ - 80^\circ$
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน JEM-2010 model, JEOL Co., Ltd Japan
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Hitachi S-4700, US)
- เครื่องสเปกโตรมิเตอร์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน IXRF systems, EDS2006 550i Analyzer
- ศักย์ซีต้า (Malvern, UK)
- เครื่องวัดค่าความเข้มข้นของสนามแม่เหล็กแบบสั้น Lake shore, 7403, USA
- โครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง (LC-20 series, Shimadzu, Kyoto, Japan) คอลัม C18 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ particle size, GL Sciences, Japan) ต่อเข้ากับการ์ดคอลัม LC-18 ($4.0 \text{ cm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ particle size).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	สูตรโมเลกุล	บริษัทที่ผลิต
Graphite Powder	-	Sigma-Aldrich
Sodium Nitrite	NaNO ₂	Carlo Erba
Nitric acid	HNO ₃	Carlo Erba
Sulfuric acid 96 %	H ₂ SO ₄	Carlo Erba
Potassium Permanganate	KMnO ₄	Carlo Erba
Hydrogen Peroxide	H ₂ O ₂	Merck KGaA
Hydrochloric acid	HCl	Carlo Erba
Ammonia Solution	NH ₃	Carlo Erba
Sodium Chloride	NaCl	Carlo Erba
Ammonium Persulfate (APS)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Merck KGaA
Chloroform	CHCl ₃	Carlo Erba
Poly(amidoamine) dendrimer (PAMAM)	C ₁₄₂ H ₂₈₈ N ₅₈ O ₂₈	Sigma-Aldrich
Acetonitrile (HPLC grade) 99.5%	CH ₃ CN	Sigma-Aldrich
Acenaphthene 99%	C ₁₂ H ₁₀	Sigma-Aldrich
Phenanthrene 99%	C ₁₄ H ₁₀	Sigma-Aldrich
Fluoranthene 98%	C ₁₆ H ₁₀	Sigma-Aldrich
Pyrene 98%	C ₁₆ H ₁₀	Sigma-Aldrich
Poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt Mw 200,000 (PSS)	C ₈ H ₇ NaO ₃ S	Sigma-Aldrich
Aniline monomer	C ₆ H ₅ NH ₂	Sigma-Aldrich
Iron (II) Chloride	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Sigma-Aldrich
Iron (III) Chloride	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich
ammonia solution 30% (w/v)	NH ₃ OH	Sigma-Aldrich

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization)

3.3.1 ความเข้มข้นของสารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

พอลิอะนิลีนถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค ประกอบด้วยวัฏภาคน้ำ (Aqueous phase) และวัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) โดยในวัฏภาคน้ำสารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) ถูกผสมกับสารละลาย Ammonium Persulfate (APS) ในสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 1M ในขณะที่วัฏภาคตัวทำละลายอินทรีย์ เตรียมจากอะนิลีนมอนอเมอร์ละลายในสารละลายคลอโรฟอร์ม สารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) ที่ความเข้มข้น 0-200 mM ถูกนำมาศึกษาความสามารถในการกระจายตัวของพอลิอะนิลีนในวัฏภาคน้ำ ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้น (mM) Aniline:APS:PSS ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

ตารางที่ 3.2 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้น (mM) Aniline:APS:PSS ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization)

ลำดับ	อัตราส่วนความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) Aniline:APS:PSS	ปริมาตรองค์ประกอบต่าง ๆ (ml)			
		PSS 300 มิลลิโมลาร์	APS 50 มิลลิโมลาร์ in 1 M HCl	Aniline 10 มิลลิโมลาร์ monomer in CHCl ₃	DI water
1	10:5:0	0.00	10	30	90.00
2	10:5:3	1.00	10	30	89.00
3	10:5:5	1.67	10	30	88.37
4	10:5:10	3.33	10	30	86.67
5	10:5:20	6.67	10	30	83.33
6	10:5:50	16.67	10	30	73.33
7	10:5:100	33.33	10	30	56.67
8	10:5:200	66.67	10	30	23.33

3.3.2 พิสูจน์เอกลักษณ์สารละลาย PANI-PSS

ศึกษาเอกลักษณ์ของ PANI-PSS เพื่อทำการยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ เช่น ตรวจสอบวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง ประจุบนพื้นผิว หมู่ฟังก์ชัน และรูปร่าง โดยใช้เทคนิคดังตารางที่ 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.3 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์

Instruments	Characterization
UV-visible spectrophotometer	วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง
Zeta potential	วิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว
Fourier transform Infrared Spectroscopy, FT-IR	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน
Transmission Electron Microscope, TEM	วิเคราะห์รูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว

3.4 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

3.4.1 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีการของฮัมเมอร์ (Modified Hummer's Method) ที่ปรับปรุงกระบวนการเล็กน้อยโดย เริ่มจากซังผงกราฟไฟต์ 5.0 g โซเดียมไนเตรท 5.0 g และเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96%v/v ปริมาตร 250 mL ปั่นกวนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้การหล่อเย็นด้วยน้ำแข็งตลอดเวลา จะได้สารละลายสีดำ จากนั้นเติมโพแทสเซียมเพอแมงกานेट 5.0 g โดยเติมอย่างช้าๆ และปั่นกวนพร้อมหล่อเย็นตลอดเวลา เป็นเวลา 30 นาที จะได้สารละลายสีน้ำตาลอมเขียว เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 500 mL ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องต่อเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการ Reflux พร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 90 - 98 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30% v/v ปริมาตร 50 mL พร้อมปั่นกวน เพื่อกำจัดเปอร์แมงกานेटส่วนเกินออก นำสารละลายที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 7000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที ล้างตะกอนจนได้ pH เท่ากับ 4 และนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สุดท้ายนำตะกอนสีดำที่ได้ไปผ่านกระบวนการ Exfoliation เพื่อทำลายแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างแผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์หรือการลอกแผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์ให้ได้แผ่นบาง และจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารละลายกราฟีนออกไซด์

3.4.2. การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยวิธีทางเคมีร่วมกับคลื่นไมโครเวฟ

กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันร่วมกับการใช้กรดภายใต้การให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ ศึกษาตัวแปรที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์ เช่นอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริก ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เวลาในการสังเคราะห์ และกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ

3.4.2.1 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของกรดไนตริก

การทดลองตอนนี้จะทำการศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นระหว่างกรดซัลฟิวริกต่อกรดไนตริก คือ 1, 2, 3, 4 โดยโมล ในการสังเคราะห์ ขั้นแรก ซังกราฟีนออกไซด์ 0.050 g เติมน้ำกลั่น 50 mL และนำไปเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที และเติม H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เติม HNO_3 ที่ความเข้มข้นต่างๆ และนำเข้าไมโครเวฟ โดยใช้กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้อัตราส่วนปริมาตรสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ สรุปได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ศึกษาความเข้มข้นของกรดไนตริก ในการสังเคราะห์กราฟีนคอนดัมดอท

ลำดับ	ความเข้มข้นกรด HNO_3 (โดยโมล)	ปริมาตรองค์ประกอบต่าง ๆ (mL)			
		GO ที่ผ่านการ Exfoliation	10 M H_2SO_4	10 M HNO_3	H_2O
1	1	50	10	10	30
2	2	50	10	20	20
3	3	50	10	30	10
4	4	50	10	40	0

นำสารละลายที่ได้มาปรับ pH ด้วยสารละลาย 10 M NaOH เพื่อให้ได้ค่า pH ประมาณ 6-7 จากนั้นนำสารละลายที่สังเคราะห์ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 นาโนเมตร

3.4.2.2 ศึกษาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยศึกษาที่ความเข้มข้น 0.33, 0.98 และ 1.63 โมลาร์ ในการสังเคราะห์ ชั้นแรก ชั่งกราฟีนออกไซด์ 0.050 g เติมน้ำกลั่น 50 mL และนำไปโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที และเติม $H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O_2$ ที่อัตราส่วนที่ต่างๆ คือ 1:4:0.33, 1:4:0.98, 1:4:1.63 โดยมวล จากนั้นให้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟ 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้อัตราส่วนปริมาตรสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ สรุปได้ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์กราฟีนคอนดัมดอท

ลำดับ	อัตราส่วนความเข้มข้น $H_2SO_4:HNO_3:H_2O_2$ (โดยโมล)	ปริมาตรองค์ประกอบต่างๆ (mL)				
		GO ที่ผ่านการ Exfoliation	17 M H_2SO_4	14 M HNO_3	30 % v/v H_2O_2	H_2O
1	1:4:0.33	50	5.56	27.70	3.3	13.44
2	1:4:0.98	50	5.56	27.70	10	6.73
3	1:4:1.63	50	5.56	27.70	16.7	0.04

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำสารละลายที่ได้มาปรับ pH ด้วยสารละลาย 10 M NaOH เพื่อให้ได้ค่า pH ประมาณ 6-7 จากนั้นนำสารละลายที่สังเคราะห์ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 นาโนเมตร

3.4.2.3 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

การทดลองตอนนี้จะทำการศึกษาเวลาในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ซึ่งกราฟีนออกไซด์ 0.050 g เติมน้ำกลั่น 50 mL และนำไปโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที และเติม $H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O_2$ ที่อัตราส่วนที่ต่างๆ คือ 1:4:0.33, 1:4:0.98, 1:4:1.63 โดยโมล จากนั้นให้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟ 450 วัตต์ โดยใช้เวลาที่ต่างๆ คือ 5, 10 และ 15 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาปรับ pH ด้วยสารละลาย 10 M NaOH เพื่อให้ได้ค่า pH ประมาณ 6-7 จากนั้นนำสารละลายที่สังเคราะห์ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 นาโนเมตร

3.4.2.4 ศึกษา กำลังไฟฟ้ของไมโครเวฟในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

ซึ่งกราฟีนออกไซด์ 0.050 g เติมน้ำกลั่น 50 mL และนำไปโซนิเคชันเป็นเวลา 30 นาที และเติม $H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O_2$ ที่อัตราส่วนที่ต่างๆ คือ 1:4:0.33, 1:4:0.98, 1:4:1.63 โดยโมล จากนั้นให้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟต่างๆ คือ 200, 450 และ 600 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาปรับ pH ด้วยสารละลาย 10 M NaOH เพื่อให้ได้ค่า pH ประมาณ 6-7 จากนั้นนำสารละลายที่สังเคราะห์ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 นาโนเมตร

3.4.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ของกราฟีนออกไซด์และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

หลังจากสังเคราะห์ GO และ QGO เรียบร้อยแล้ว ได้นำวัสดุมาวิเคราะห์เอกลักษณ์เฉพาะต่างๆ ได้แก่ ค่าการดูดกลืนแสง หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ประจุบนพื้นผิว และวิเคราะห์รูปร่าง ของ GO และ QGO ด้วยเทคนิค ดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนออกไซด์ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

Instruments	Characterization
UV-visible spectrophotometer	วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง
Fourier transform Infrared Spectroscopy, FT-IR	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน
Zeta potential	วิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว
Transmission Electron Microscope, TEM	วิเคราะห์รูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

อนุภาคแม่เหล็กนาโนถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ชั้นแรกซึ่ง $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 1.13 g และ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ จำนวน 3.03 g นำของแข็งผสมละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 mL พร้อมทั้งปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พร้อมทั้งให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นเติม 30 %w/v NH_3OH ปริมาตร 10 mL ปั่นกวนต่อเนื้อที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ตะกอนสีดำของแข็ง กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนได้ค่า pH ประมาณ 4-5 และนำตะกอนที่ได้ไป Freeze Drying เพื่อทำให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์อนุภาคแม่เหล็กนาโน Fe_3O_4 ที่มีคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

3.5.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคแม่เหล็กนาโน

เอกลักษณ์ของอนุภาคแม่เหล็กนาโน Fe_3O_4 ถูกตรวจสอบคุณลักษณะ เช่น หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุ และรูปร่างของวัสดุด้วย รวมไปถึงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก โดยใช้เทคนิคดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์อนุภาคแม่เหล็กนาโน

Instruments	Characterization
Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM	วิเคราะห์รูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว
Fourier transform Infrared Spectroscopy, FT-IR	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุ
Transmission Electron Microscope, TEM	วิเคราะห์รูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว
Vibrating-sample magnetometer, VSM	วิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

3.6 สังเคราะห์วัสดุติดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($\text{PANI-PAMAM-GOQ@Fe}_3\text{O}_4$)

วัสดุติดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($\text{PANI-PAMAM-GOQ@Fe}_3\text{O}_4$) เติมน้ำละลาย Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonic acid) ที่ปรับ pH เท่ากับ 7 ปริมาตร 7.10 มิลลิลิตร ความเข้มข้น 0.37 %w/v เติมน้ำละลายพอลิอะมิโดเอมีน ความเข้มข้น 2 %w/v ปริมาตร 0.375 มิลลิลิตร พร้อมทั้งปั่นกวน เป็นเวลา 30 นาที ในที่มืด เติมน้ำกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท 0.06 %w/v ปริมาตร 7.5 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนให้ได้ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ปั่นกวนต่อ เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้สารทั้ง 3 เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และซึ่งอนุภาคแม่เหล็กนาโนปริมาณ 20 มิลลิกรัม เติมน้ำละลายพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอและกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท และใช้วิธีการ Ultrasonication เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ได้วัสดุติดซับไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ทำให้แห้งด้วย Freeze Drying และศึกษาเอกลักษณ์ของวัสดุ

3.6.1 ศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิอะนิลีนและพอลิอะมิโดเอมีน

ศึกษาความเข้มข้นของพอลิอะมิโดเอมีน ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0.01, 0.03 และ 0.05 %w/v ชั้นแรก เติม Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonic acid ความเข้มข้น 0.37 %w/v pH เท่ากับ 7 ปริมาตร 7.10 มิลลิลิตร เติมพอลิอะมิโดเอมีนความเข้มข้น 2 %w/v ที่ปริมาตร 0.075, 0.225 และ 0.375 มิลลิลิตร ตามลำดับ เติมน้ำให้ได้ 15 มิลลิลิตร หลังจากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 nm

3.6.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุดูดซับวัสดุดูดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

วัสดุดูดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ถูกนำมาศึกษาค่าการดูดกลืนแสง ประจุบนพื้นผิว หมู่ฟังก์ชัน และรูปร่างของวัสดุดูดซับ ร่วมไปถึง คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก โดยใช้เทคนิคดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 แสดงเครื่องมือในการใช้พิสูจน์เอกลักษณ์

Instruments	Characterization
Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM	วิเคราะห์รูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว
UV-visible spectrophotometer	วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสง
Zeta potential	วิเคราะห์ประจุบนพื้นผิว
Fourier transform Infrared Spectroscopy, FT-IR	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน
Transmission Electron Microscope, TEM	วิเคราะห์สอรูปร่าง ขนาดของอนุภาค การกระจายตัว
Vibrating-sample magnetometer, VSM	วิเคราะห์คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของวัสดุดูดซับสำหรับการดูดซับและคายซับพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยใช้วัสดุดูดซับวัสดุดูดซับแม่เหล็กพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ที่สังเคราะห์ขึ้น ชั้นแรกสร้างกราฟมาตรฐานในช่วงความเข้มข้น 10-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยกำหนดสภาวะเริ่มต้นคือ เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้นต่างๆ ผสมกับตัวดูดซับน้ำหนัก 10 มิลลิกรัม โดยละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตร นำไปเขย่าเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เพื่อชะตัวอย่างออกจากตัวดูดซับ ใช้เวลาในการชะ 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสงและทำการสร้างกราฟมาตรฐาน

3.7.1 ศึกษาปริมาณของตัวดูดซับที่เหมาะสมของมลพิษสารอินทรีย์

ศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม โดยศึกษาที่น้ำหนักต่างๆ คือ 5, 7.5, 10, 12.5 มิลลิกรัม ขั้นตอนการทดลอง เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปิเปตสารละลายใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับที่น้ำหนักต่างๆ จากนั้นนำไปเขย่าเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile 10 มิลลิลิตร เพื่อชะตัวอย่างออกจากตัวดูดซับ ใช้เวลาในการชะ 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

3.7.2 ศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการคายซับ (Desorption)

ศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการคายซับโดยได้ทำการศึกษาที่เวลาต่างๆ คือ 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที ขั้นตอนการทดลอง เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร ปิเปตสารละลายใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับปริมาณ 10 มิลลิกรัม และนำไปเขย่าเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile 10 มิลลิลิตร เพื่อชะตัวอย่างออกจากตัวดูดซับ นำไปเขย่าอีกครั้งที่เวลาต่างๆ ตามที่ศึกษา สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิค HPLC-FD

3.7.3 ศึกษาเวลาการดูดซับที่เหมาะสมของสารมลพิษอินทรีย์ถาวร

ศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับโดยได้ทำการศึกษาที่เวลาต่างๆ คือ 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที ขั้นตอนการทดลอง เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร บีเบตสารละลายใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับปริมาณ 10 มิลลิกรัม และนำไปเขย่าที่เวลาต่างๆ ตามที่ศึกษา จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile 10 มิลลิลิตร เพื่อชะตัวอย่างออกจากตัวดูดซับ นำไปเขย่าอีกครั้งเป็นเวลา 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

3.7.4 ศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ

ศึกษาชนิดของสารละลาย คือ Acetonitrile (ACN), Methanol (MeOH), Acetone (ACT) และ Ethanol (EtOH) ขั้นตอนการทดลอง เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร บีเบตสารละลายใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับปริมาณ 10 มิลลิกรัม และนำไปเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติมสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับปริมาณ 10 มิลลิลิตร เพื่อชะตัวอย่างออกจากตัวดูดซับ นำไปเขย่าอีกครั้งเป็นเวลา 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

3.7.5 ศึกษาปริมาณตัวทำละลายที่เหมาะสมของสารละลายการคายซับ

ศึกษาหาปริมาณของ Acetonitrile ที่ใช้สำหรับการชะตัวอย่างออกจากตัวดูดซับ โดยศึกษาที่ปริมาตร 3, 5, 10 และ 15 มิลลิลิตร ขั้นตอนการทดลอง เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร บีเบตสารละลายใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับปริมาณ 10 มิลลิกรัม และนำไปเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile ตามปริมาตรที่ศึกษา นำไปเขย่าอีกครั้งเป็นเวลา 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

3.7.6 ศึกษาปริมาณตัวอย่างที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัด

ศึกษาปริมาณตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ตรวจวัด โดยศึกษาที่ปริมาตร 10, 20, 40 และ 60 มิลลิลิตร ขั้นตอนการทดลอง เตรียมสารมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร บีเบตสารละลายใส่ขวดรูปชมพู่ตามปริมาตรที่ศึกษา นำไปเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้เทสารละลายตัวอย่างออก เติม

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acetonitrile ปริมาตร 5 มิลลิลิตร นำไปเขย่าอีกครั้งที่เวลา 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวัดหาความเข้มข้นสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

3.8 การศึกษาประสิทธิภาพและคุณลักษณะของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น

ในการศึกษาประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น จะทำการศึกษาประสิทธิภาพต่างๆ อาทิ ขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) ประสิทธิภาพในการสกัด (Enrichment factor, EF) ร้อยละการคืนกลับในการสกัด (Extraction recoveries, ER%) ความเที่ยง (Relative standard deviation, %RSD) และความสามารถในการใช้ซ้ำ (Recyclability) สำหรับขั้นตอนการทดลอง ทำโดยปิเปตสารละลายตัวอย่างของสารประกอบ PAHs ใส่ขวดรูปชมพู่ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมตัวดูดซับปริมาณ 10 mg และนำไปเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้ เติสารละลายตัวอย่างออก เติม Acetonitrile ปริมาตร 5 มิลลิลิตร นำไปเขย่าอีกครั้งที่เวลา 30 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดตัวดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile ปริมาตร 5 มิลลิลิตร นำไปเขย่าอีกครั้งที่เวลา 30 นาที สุดท้ายนำไปตรวจวิเคราะห์หาความเข้มข้น PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง ซึ่งมีสภาวะที่เหมาะสมของ HPLC-FD สำหรับวิเคราะห์สารประกอบ PAHs รายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณพอลิไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่สกัดได้ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูงร่วมกับระบบวัดค่าการเรืองแสง

ตัวแปร	สภาวะที่เลือก		
คอลัมน์	C 18 – Reversed-phase		
อุณหภูมิคอลัมน์	25 องศาเซลเซียส		
เครื่องตรวจวัด	Fluorescence		
เฟสเคลื่อนที่	Acetonitrile/water		
เฟสนิ่ง	C 18 – Reversed-phase		
อัตราการไหล	1.2 mL		
เวลาในการชะ	0-28 min		
ปริมาตรสารที่ฉีด	25 uL/min		
Gradient conditions	Time (min)	Volume Acetonitrile (%)	Volume Water (%)
	0.0	50	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวแปร	สภาวะที่เลือก		
	16.00	100	0
	19.00	100	0
	19.10	50	50
	28	50	50
ความยาวคลื่นที่ใช้ในการติดตามสารประกอบ PAHs	Compound	Wavelengths (nm)	
		Excitation	Emission
	Acenaphthene	280	360
	Phenanthrene	250	360
	Fluoranthene	250	400
	Pyrene	250	400

3.8.1 ศึกษาความเป็นเส้นตรง (Linearity)

เตรียมสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ PAHs 4 ชนิด คือ Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene ที่ความเข้มข้น 10, 25, 50, 100, 250, 500 และ 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยเจือจางจากสารละลายสต็อกเข้มข้น 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร จากนั้นดำเนินการตามขั้นตอนการทดลอง และนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการทดลองที่ความเข้มข้นต่างๆ ของสารมาตรฐาน มาสร้างกราฟมาตรฐาน โดยแกน y พื้นที่ใต้กราฟ และแกน X เป็นค่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ จากนั้นคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2)

3.8.2 ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD)

ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) ทำการตรวจหาค่าความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานของสารประกอบ PAHs 4 ชนิด คือ Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene ที่ความเข้มข้น 10, 25, 50, 100, 250, 500 และ 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยเจือจางจากสารละลายสต็อกเข้มข้น 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร และนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการทดลองในการหาค่า ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูงต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง โดยทำการทดลองทั้งหมด 3 ซ้ำ จากนั้นคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้น PAHs และนำไปหาค่าศึกษาขีดจำกัดในการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) โดยคำนวณได้ดังสมการ 3.1

$$\text{LOD} = y_B + 3S_B \quad (3.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8.3 ความสามารถในการใช้ซ้ำ (Recyclability)

สกัดสารประกอบ PAHs แต่ละชนิด ที่ความเข้มข้น 100 ไมโครกรัมต่อลิตร จากนั้นดำเนินการตามขั้นตอนการทดลองและตรวจวัดหาความเข้มข้นของสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ด้วยเทคนิค เทคนิค เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวประสิทธิภาพสูง ต่อกับระบบวัดค่าการเรืองแสง สารดูดซับที่ใช้แล้ว จะนำมาทำการสกัดและวิเคราะห์สารประกอบ PAHs แต่ละชนิดใหม่โดยใช้สารดูดซับเดิม โดยวิเคราะห์ซ้ำเป็นจำนวน 10 ครั้ง และประเมินค่าการวัดซ้ำได้จากค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative Standard Deviation; %RSD) คำนวณได้ดังสมการ 3.2

$$RSD (\%) = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ RSD = ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

\bar{X} = ค่าเฉลี่ยของชุดข้อมูล

SD = ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของชุดข้อมูล

3.8.4 ประสิทธิภาพในการสกัด (Enrichment factor, EF)

ใช้สำหรับประเมินประสิทธิภาพในการดูดซับของวัสดุว่าสามารถดูดซับได้มีประสิทธิภาพหรือไม่ ซึ่งแต่ละวัสดุจะมีค่าที่ไม่เหมือนกันโดยจะขึ้นอยู่กับปริมาณตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์และปริมาตรสารละลายคายซับ อีกทั้งยังใช้ในการตรวจสอบว่ามีการสูญเสียตัวอย่างไปบนตัวดูดซับหรือไม่ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.3

$$EF = \frac{V_s}{V_e} \times R\% \quad (3.3)$$

เมื่อ V_s = ปริมาณตัวอย่าง

V_e = ปริมาณสารคายซับ

R% = ค่าการคืนกลับ

3.8.5 ค่าการคืนกลับของการสกัด (Extraction recoveries, ER%)

ใช้ศึกษาความถูกต้องในการเตรียมตัวอย่างและประสิทธิภาพในการสกัดสารตัวอย่าง ค่า ER% บอถึงประสิทธิภาพการสกัดว่าสามารถสกัดสารออกจากตัวดูดซับออกมาหมดหรือไม่ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.4

$$ER\% = \frac{C_{\text{final}} \times V_s}{C_{\text{initial}} \times V_e} \times R\% \quad (3.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ V_s = ปริมาณตัวอย่าง
 V_e = ปริมาณสารคายซับ
 C_{initial} = ความเข้มข้นเริ่มต้น
 C_{final} = ความเข้มข้นที่สามารถตรวจวัดได้
 $R\%$ = ค่าการคืนกลับ

3.8.6 ความจุจำเพาะของวัสดุดูดซับ

ความจุจำเพาะของ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ ในการดูดซับสารประกอบ PAHs (Acenaphthene Phenanthrene Fluoranthene และ Pyrene) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.5

$$Q_a = [(C_0 - C_e) \times V] / M \quad (3.5)$$

- โดย Q_a คือ ปริมาณของ PAHs ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับ (นาโนกรัมต่อมิลลิกรัมตัวดูดซับ)
 C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น ของ PAHs (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)
 C_e คือ ความเข้มข้นสมดุลของ PAHs ในสารละลาย (นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร)
 V คือ ปริมาตรตัวอย่างน้ำ
 M คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (มิลลิกรัม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

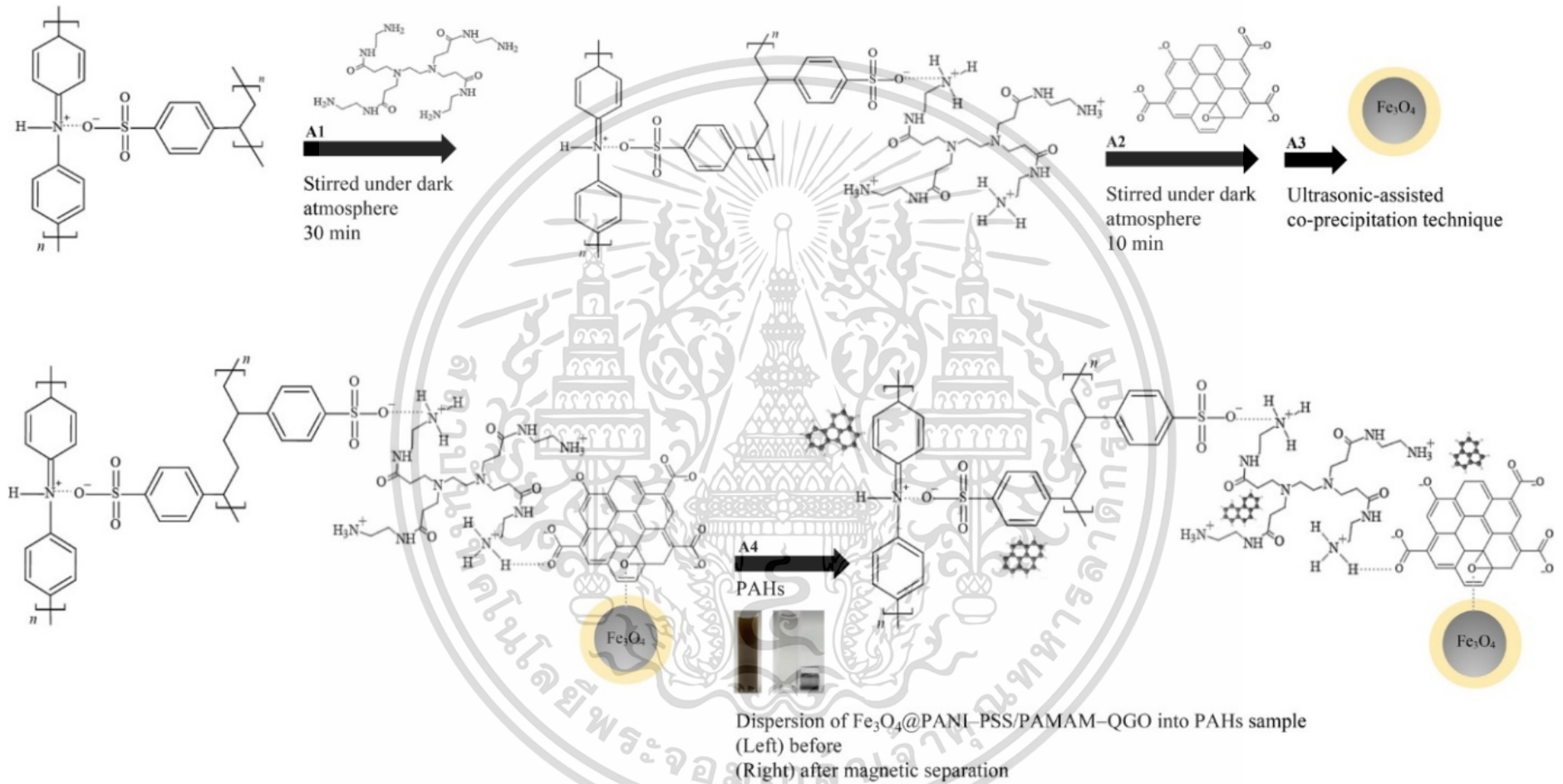
ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ตัวดูดซับพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทและอนุภาคเหล็กนาโน ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$) ด้วยวิธีการทางเคมีอย่างง่าย 2 วิธี ประกอบด้วย (1) Layer-by-Layer deposition technique และ (2) Ultrasonic assisted co-precipitation method กระบวนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.1

รูปแบบการสังเคราะห์

1. สังเคราะห์ Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonic acid): PANI-PSS ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค และวัสดุแต่งประกอบ (Composite material) ของ PANI-PSS/PAMAM ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตย์ (รูปที่ 4.1 A1)
2. สังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบ PANI-PSS/PAMAM และ กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (QGO) (รูปที่ 4.1 A2) ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาการสร้างพันธะไฮโดรเจน (H bonding)
3. สังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบ PANI-PSS/PAMAM-QGO และอนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) ด้วยวิธี Ultrasonic assisted co-precipitation method (รูปที่ 4.1 A3) ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาการสร้างพันธะโคออดิเนตโควาเลนต์ (Coordinate covalent) ระหว่างหมู่ฮิพอกซีภายในโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทและเหล็กในองค์ประกอบของอนุภาคแม่เหล็กนาโน

งานวิจัยนี้ได้ผลิตภัณฑ์วัสดุแต่งประกอบของวัสดุดูดซับพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทและอนุภาคเหล็กนาโน ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$) สำหรับใช้ในการสกัดสารประกอบ PAHs ในแหล่งน้ำ โดยสารประกอบตัวอย่าง PAHs จะเกิดปฏิกิริการดูดซับยึดจับกับวัสดุดูดซับนาโนด้วยพันธะ $\pi - \pi$ และสามารถแยกวัสดุดูดซับนาโนแม่เหล็กที่มีสารประกอบ PAHs ยึดจับอยู่ออกจากตัวอย่างน้ำโดยอาศัยสนามแม่เหล็กภายนอก (รูปที่ 4.1 A4) นอกจากนี้แล้วได้มีการศึกษาสถานะที่เหมาะสมต่างๆ ในการสังเคราะห์วัสดุดูดซับ สถานะที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบ PAHs โดยใช้วัสดุดูดซับ รวมไปถึงการศึกษาหาประสิทธิภาพและคุณลักษณะของวิธี

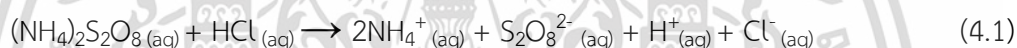


รูปที่ 4.1 (A1-A3) กระบวนการสังเคราะห์หัวสื่อดูดซับแม่เหล็ก $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ และ (A4) กระบวนการดูดซับ

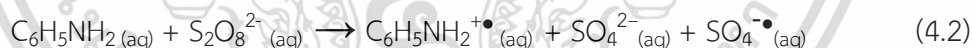
4.1 ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization)

ในงานวิจัยได้สังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization) ซึ่งในการทดลองจะมีการเตรียมสารละลายทั้งหมด 2 เฟส คือในชั้นน้ำ (Aqueous phase) ประกอบด้วยสารละลาย Poly(4-styrenesulfonic acid (PSS) ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ผสมกับสารละลาย Ammonium Persulfate (APS) 5mM ที่ละลายในกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน และชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) ประกอบด้วยอะนิลีนมอนอเมอร์ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ที่ละลายในสารละลายคลอโรฟอร์ม โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization) สามารถจำแนกได้ 3 ขั้นตอน ดังนี้

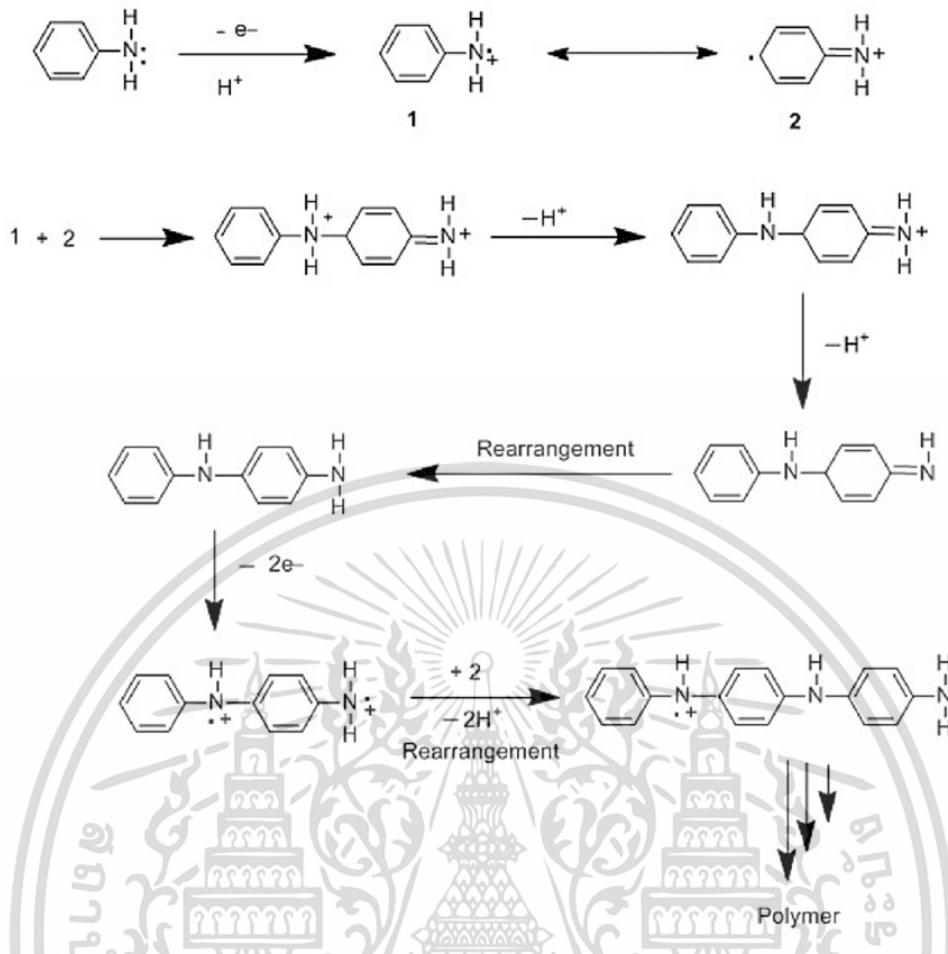
ขั้นที่ 1: เริ่มปฏิกิริยา (Initiation): ตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ในการทดลองนี้คือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate, APS) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) โดย APS ในสถานะที่เป็นกรด จะเกิดการแตกให้ $S_2O_8^{2-}$ โดยแสดงดังสมการเคมีที่ (4.1)



ขั้นที่ 2: ออกซิเดชัน อะนิลีน (Aniline Oxidation) : $S_2O_8^{2-}$ Initiator จะทำหน้าที่ไปออกซิไดซ์อะนิลีนมอนอเมอร์ ($C_6H_5NH_2$) ให้อยู่ในรูปของ $C_6H_5NH_2^{+\bullet}$ เพื่อเป็นตัวกลางในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันต่อไป ซึ่งแสดงปฏิกิริยาดังสมการเคมีที่ (4.2)

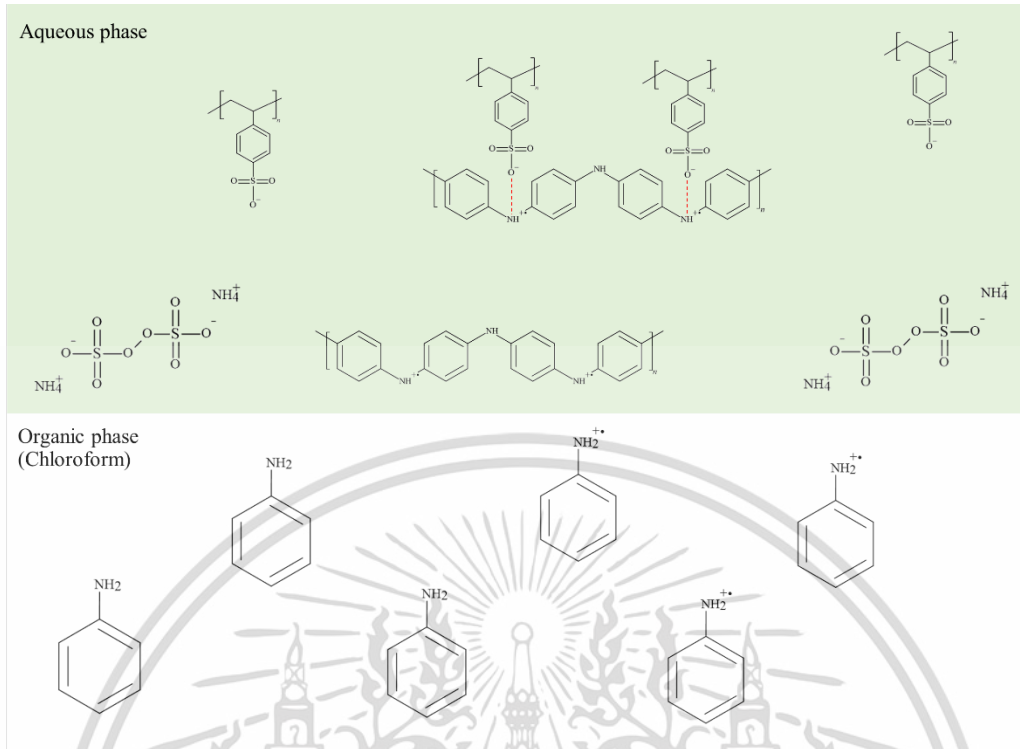


ขั้นที่ 3: พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) : $C_6H_5NH_2^{+\bullet}$ จะเกิดพอลิเมอไรเซชันผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อเนื่อง จะได้ผลิตภัณฑ์ พอลิอะนิลีน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์เชนของพอลิอะนิลีน [35]

จากการศึกษาพบว่าพอลิอะนิลีน ที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติในการกระจายตัวในน้ำ (Aqueous phase) ต่ำ งานวิจัยนี้จึงได้ออกแบบการเกิดอันตรกิริยาใหม่ของพอลิอะนิลีน ที่สังเคราะห์ได้กับสารพอลิอิเล็กโตรไลต์ชนิดแรง (Strong polyelectrolyte) คือ Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) ผ่านการพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polymerization) โดยโครงสร้างหลักของ PSS จะมีประกอบด้วยประจุลบของซัลโฟเนต ($-\text{SO}_4^{2-}$) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับประจุบวกของ ($-\text{NH}_2^+$) พอลิอะนิลีนภายใต้การเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตย์ส่งผลให้เกิดสารประกอบ Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonic acid): PANI-PSS ดังแสดงในรูปที่ 4.3

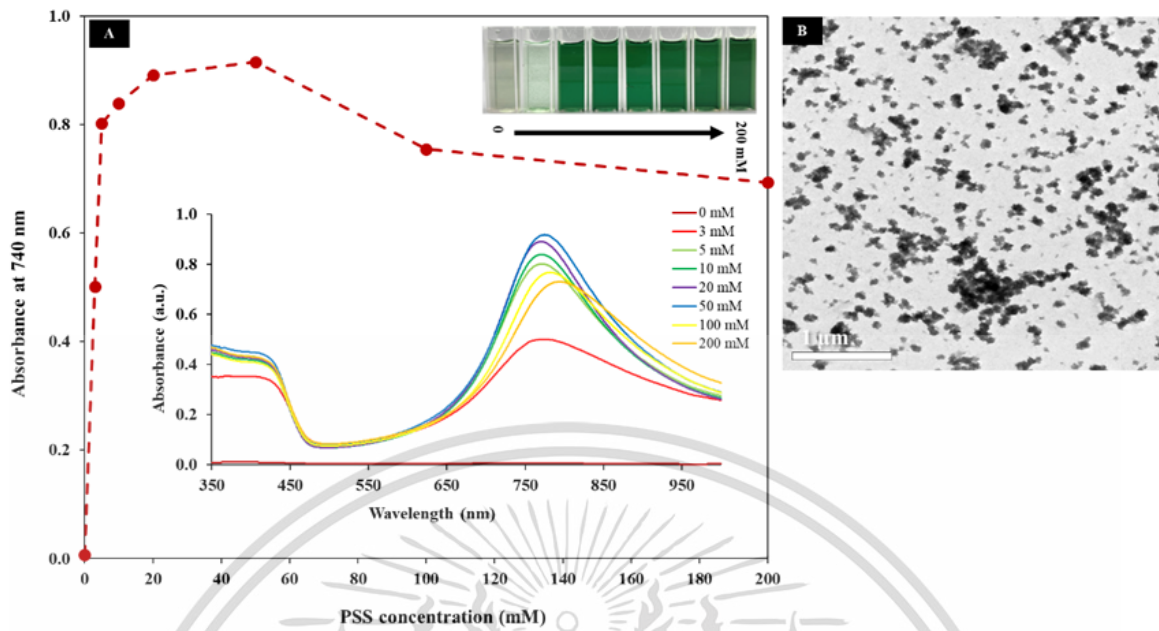


รูปที่ 4.3 แสดงการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค สำหรับการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

4.1.1 การศึกษาความเข้มข้นของ Poly(4-styrenesulfonic acid) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PANI-PSS ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาค

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ Polyaniline (PANI) เกิดขึ้นที่บริเวณระหว่างวัฏภาคชั้นน้ำ และชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่ง Poly(4-styrenesulfonic acid) (PSS) จะทำให้ PANI กระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำได้ โดย PANI จะยึดเกาะกับ PSS ผ่านแรงยึดเกาะด้วยประจุทางไฟฟ้า เกิดเป็นสารประกอบ PANI-PSS ส่งผลให้สารละลายชั้นน้ำเป็นสีเขียว จากรูปที่ 4.4A จะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติม PSS ลงไป สารละลายจะใส ซึ่ง PANI ที่เกิดขึ้น ไม่สามารถกระจายตัวอยู่ในชั้นน้ำได้ เกิดเป็นตะกอนลอยอยู่ที่ระหว่างวัฏภาค และเมื่อทำการวัดค่าการดูดกลืนแสง พบว่าไม่ปรากฏสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PANI-PSS แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PSS สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของ Polyaniline ในชั้นน้ำได้ดีขึ้น ส่งผลให้สารละลายเปลี่ยนเป็นสีเขียว และเมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสง จะพบตำแหน่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสง 3 ตำแหน่ง คือ 360, 430 และ 780 นาโนเมตร โดยเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจาก $\pi - \pi^*$ ของอิเล็กตรอนในวงเบนซีน การถ่ายโอนอิเล็กตรอนของ Polaron- π^* และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของ π -Polaron ในวงแหวน Quinoid ตามลำดับ ซึ่งคือคุณลักษณะหลักของ PANI ต่อมาทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของ PANI-PSS ด้วยเทคนิค TEM ดังรูปที่ 4.4B ซึ่งแสดงให้เห็นถึงอนุภาคของ PANI โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 600-800 นาโนเมตร

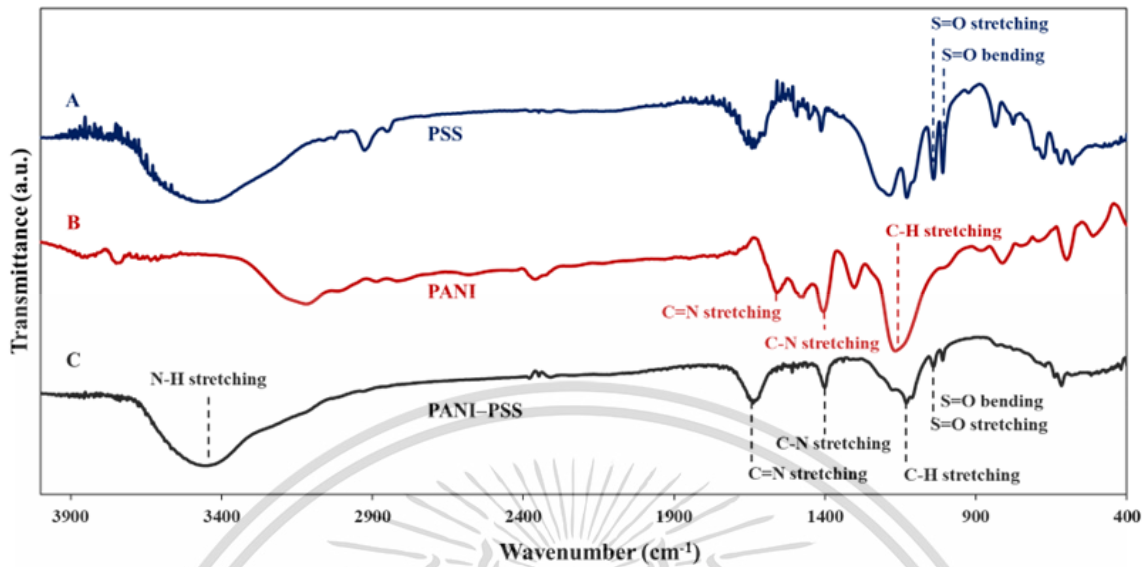
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



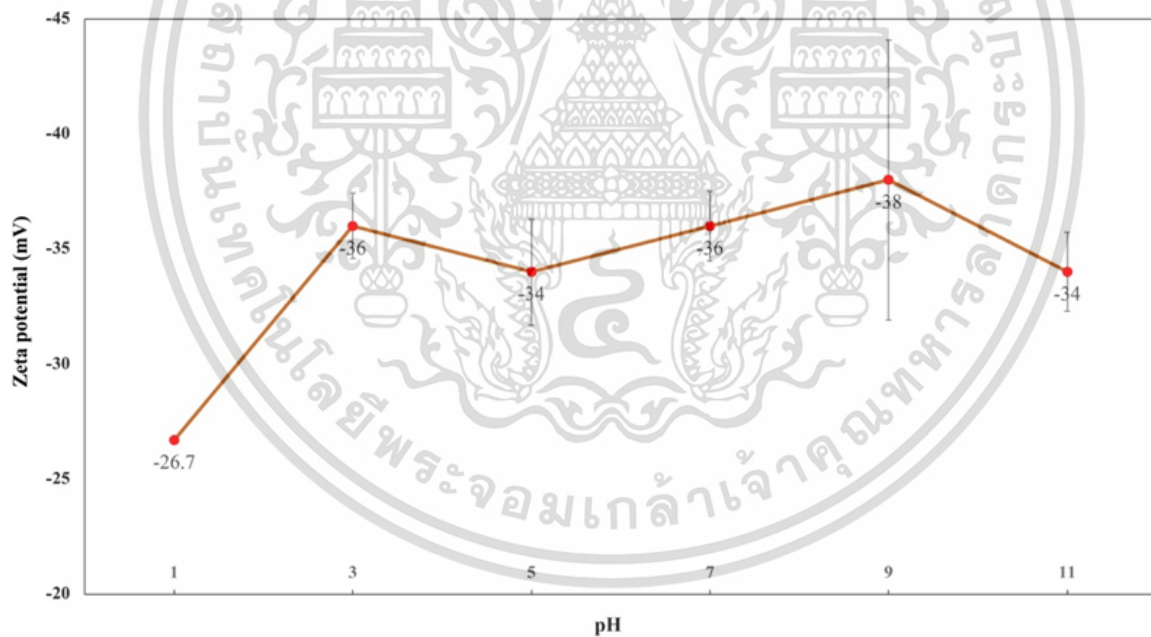
รูปที่ 4.4 (A) UV-vis spectrum ของ Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonic acid): PANI-PSS ภายใต้การศึกษาความเข้มข้นของ PSS ในกระบวนการสังเคราะห์ PANI ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาค และ (B) ภาพ TEM ของ PANI-PSS

เพื่อเป็นการยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ PANI-PSS ภายใต้การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาค เทคนิค FT-IR ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ PANI-PSS จากรูปที่ 4.5 จาก FT-IR สเปกตรัมของ PANI-PSS พบการสั่นของ C=N ในวง Quinoid (1662 cm^{-1}) การสั่นของ C-N ในโครงสร้างวงเบนซีน (1400 cm^{-1}) และการสั่นของ C-H ภายในวงอะโรมาติก (1300 cm^{-1}) ซึ่งสอดคล้องกับ FT-IR สเปกตรัมของ PANI และมากกว่านั้นพบการสั่นแบบไม่สมมาตรและการสั่นแบบสมมาตรของหมู่ S=O หมู่ซัลโฟเนต ($-\text{SO}_4^{2-}$) ของ PSS ที่ตำแหน่ง 1004 cm^{-1} และ 1039 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งตรงกับ FT-IR สเปกตรัมของ PSS ดังนั้นสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ PANI-PSS ด้วยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างวัฏภาคประสบความสำเร็จ นอกจากนี้ได้ศึกษาประจุพื้นผิวของ PANI-PSS จากรูปที่ 4.6 แสดงค่าศักย์ซีตาของ PANI-PSS ที่ pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 ได้เท่ากับ -26.7, -36, -34, -36, -38 และ -34 mV ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงประจุพื้นผิวของ ($-\text{SO}_4^{2-}$) กลุ่ม PSS ในโครงสร้างของ PANI-PSS ซึ่งยืนยันได้ว่า PANI มีการยึดเกาะกับ PSS ได้ และเกิดเป็นโครงสร้างโมเลกุล PANI-PSS ที่เสถียรกระจายตัวอยู่ในสารละลายชั้นน้ำได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัม ของ (A) PSS, (B) PANI, และ (C) PANI-PSS



รูปที่ 4.6 ค่าศักย์ซีต้า ของ PANI-PSS ที่ pH 1-11

4.1.2 การศึกษาค่าคงที่การแตกตัวของ PANI-PSS (pKa value)

ในงานวิจัยนี้ทำการหาค่าคงที่การแตกตัว (pKa) ของ PANI-PSS ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย โดยใช้วิธี pH-Dependent Absorbance Curve เปรียบเทียบกับ Henderson-Hasselbalch Plot เพื่อศึกษาความสามารถในการแตกตัวของ PANI-PSS ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีที่หนึ่ง: pH-Dependent Absorbance Curve ทำการสแกนสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PANI-PSS ที่ pH 1-12 และติดตามค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของ PANI-PSS ในช่วงความยาวคลื่น 450-1000 nm โดยติดตามค่าความคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดในสภาวะกรดที่ 770 นาโนเมตร และในสภาวะเบสที่ 550 นาโนเมตร (รูปที่ 4.7A) จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ 770 นาโนเมตร และที่ 550 นาโนเมตร มาพล็อตกราฟโดยแกน X เป็นค่า pH และแกน Y เป็นค่าการดูดกลืนแสงที่ 770 นาโนเมตร และที่ 550 นาโนเมตร และนำสมการเชิงเส้นของทั้งสองกราฟมาคำนวณหาค่า pKa จากจุดตัดกราฟ จะได้ดังสมการ

$$0.2453x - 1.7095 = -0.2634x + 2.6194$$

$$x = 8.5097$$

ดังนั้นค่า pKa ของ PANI-PSS จากวิธี pH-Dependent Absorbance Curve = 8.5097

วิธีที่สอง: Henderson-Hasselbalch Plot หาค่า pKa โดยการพล็อตกราฟแสดงแกน Y คือ ค่าที่ได้จากการคำนวณจากสมการ $\log\left[\frac{(A_{HA}-A_i)}{(A_i-A_A)}\right]$ และแกน X คือ ค่า pH โดย

A_{HA} คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ในรูปกรด

A_i คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่อยู่ในภาวะสมดุลกรด-เบส และ

A_A คือค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ในรูปเบส

จากรูปที่ 4.7C สามารถคำนวณสมการเชิงเส้นของกราฟ และคำนวณหาค่า pKa จากจุดตัดของกราฟ ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{Log} \left[\frac{(A_{HA}-A_i)}{(A_i-A_A)} \right] = 0.1909 \text{ pH} + 1.6183$$

$$0 = -0.1909 \text{ pH} + 1.6183$$

$$\text{pH} = \left[\frac{-1.6183}{-0.1909} \right] = 8.4772$$

pKa ของ PANI-PSS จากวิธี Henderson-Hasselbalch Plot = 8.4772

จากการคำนวณค่าการแตกตัวของ PANI-PSS จากทั้งสองวิธี สรุปได้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งได้ค่า pKa เฉลี่ยเท่ากับ 8.4935 โดยมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.0229

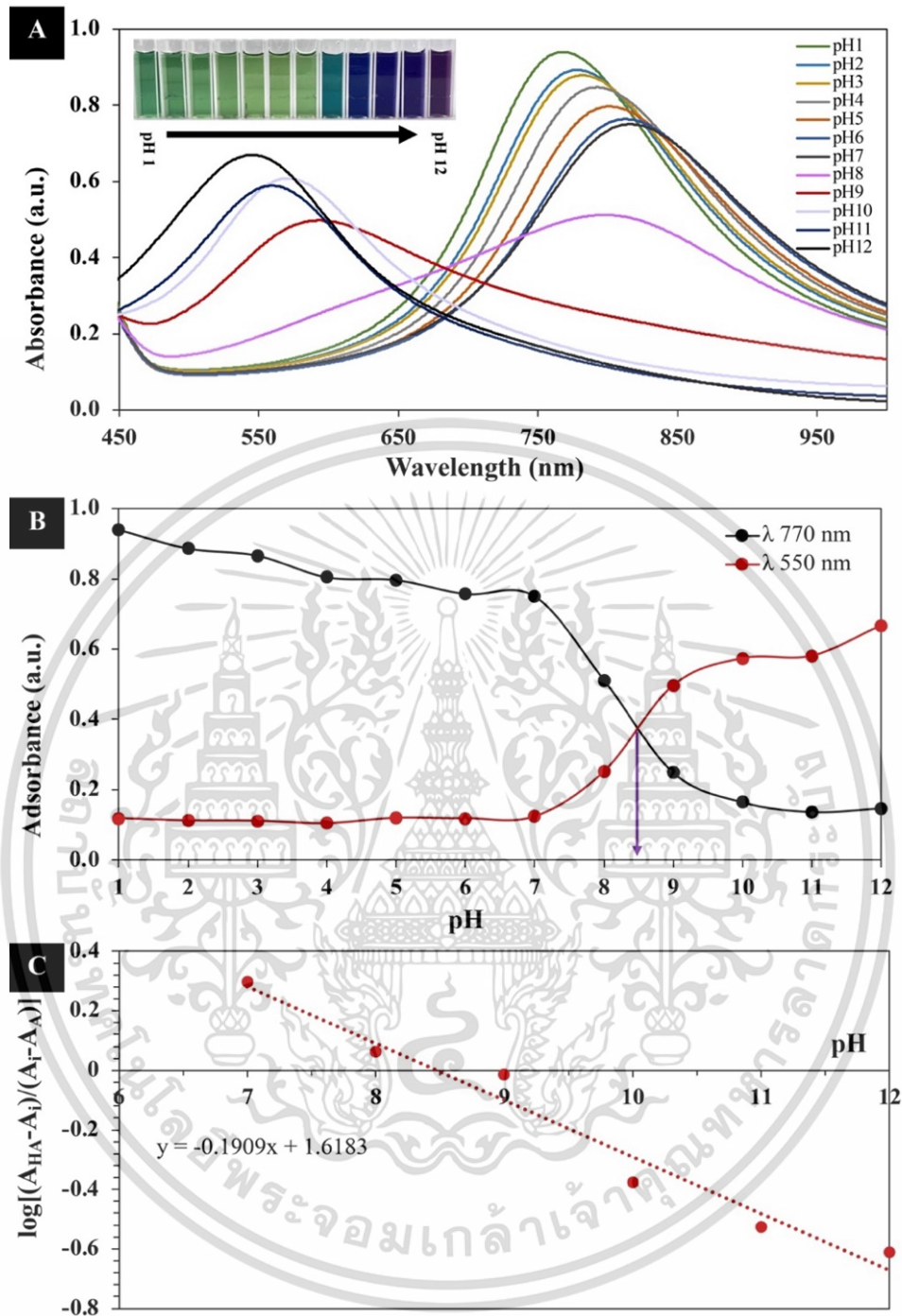
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1. เปรียบเทียบค่าคงที่การแตกตัว (pKa) ของ PANI-PSS ด้วยวิธี pH-Dependent absorbance curve เปรียบเทียบกับ Henderson-Hasselbalch plot

Equation	ค่าคงที่การแตกตัว (pKa)
pH-Dependent Absorbance Curve	8.5097
Henderson-Hasselbalch Plot	8.4772
ค่าเฉลี่ย	8.4935
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation ; S.D.)	0.0229



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7. (A) สเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของ PANI-PSS ที่ pH ต่างกัน (B) กราฟค่า pH และ ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 550 และ 770 nm และ (C) สมการเส้นตรงของ $\log[(A_{HA} - A_i)/(A_i - A_{AA})]$ และ pH

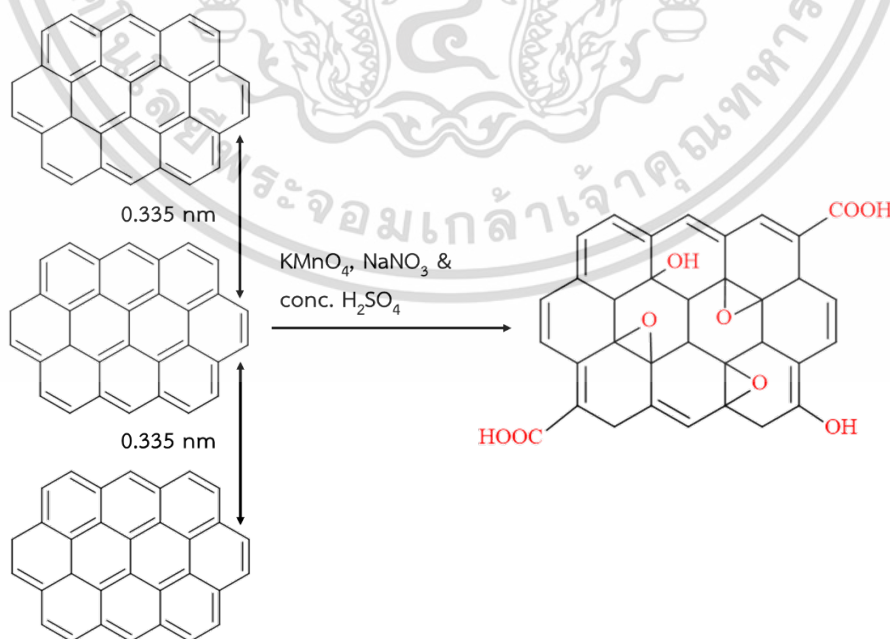
4.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ถูกสังเคราะห์ภายใต้ปฏิกิริยา Thermal acid assisted-oxidation ภายใต้การใช้ Microwave เป็นแหล่งให้พลังงาน คุณสมบัติในการใช้กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การช่วยสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบ PANI-PSS/PAMAM-QGO เนื่องจากอนุภาคกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กกว่ากราฟีนออกไซด์ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่สูงกว่า GO ซึ่งจะสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับสารประกอบ PAHs ต่อไป การสังเคราะห์ กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท เริ่มจากสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ตามวิธีการของ Hummers ซึ่งมีการปรับปรุงเล็กน้อย โดยนำกราฟีนออกไซด์ที่ได้ จำนวน 0.05 กรัม กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร นำไปโซนิเคต เป็นเวลา 30 นาที และนำไปสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมด้วยคลื่นความร้อนไมโครเวฟ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมคือ ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริก กรดไนตริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:4:1.63 โดยมีมวล เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที ใช้กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์

4.2.1 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

การสังเคราะห์ขั้นแรกจะนำผงกราฟไฟต์มาทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันร่วมกับโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต โซเดียมไนเตรทและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96% w/v แสดงปฏิกิริยาในการออกซิเดชันดังรูป 4.8 ซึ่งโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เป็นสารออกซิไดซ์ที่รุนแรงสามารถทำลายพันธะคาร์บอนในโครงสร้างของกราฟไฟต์ได้ โดยจะมีโซเดียมไนเตรทและกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนนี้จะทำให้เกิดระยะห่างระหว่างชั้นภายในโครงสร้างของกราฟไฟต์เพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากมีหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอกซิลิก และคาร์บอนิลเพิ่มขึ้นภายในโครงสร้างของกราฟไฟต์ ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างกันจึงเกิดพื้นที่ว่างเกิดขึ้น จากนั้นนำกราฟไฟต์ออกไซด์ผ่านกระบวนการ Exfoliation โดยใช้ Ultrasonication เพื่อทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์ของโมเลกุลหายไป ส่งผลให้ชั้นภายในกราฟไฟต์ออกไซด์ห่างจากกันมากยิ่งขึ้นจนหลุดออกจากกันเป็นกราฟีนออกไซด์ที่มีการกระจายตัวในน้ำได้ดียิ่งขึ้น (Dispersed graphene oxide)

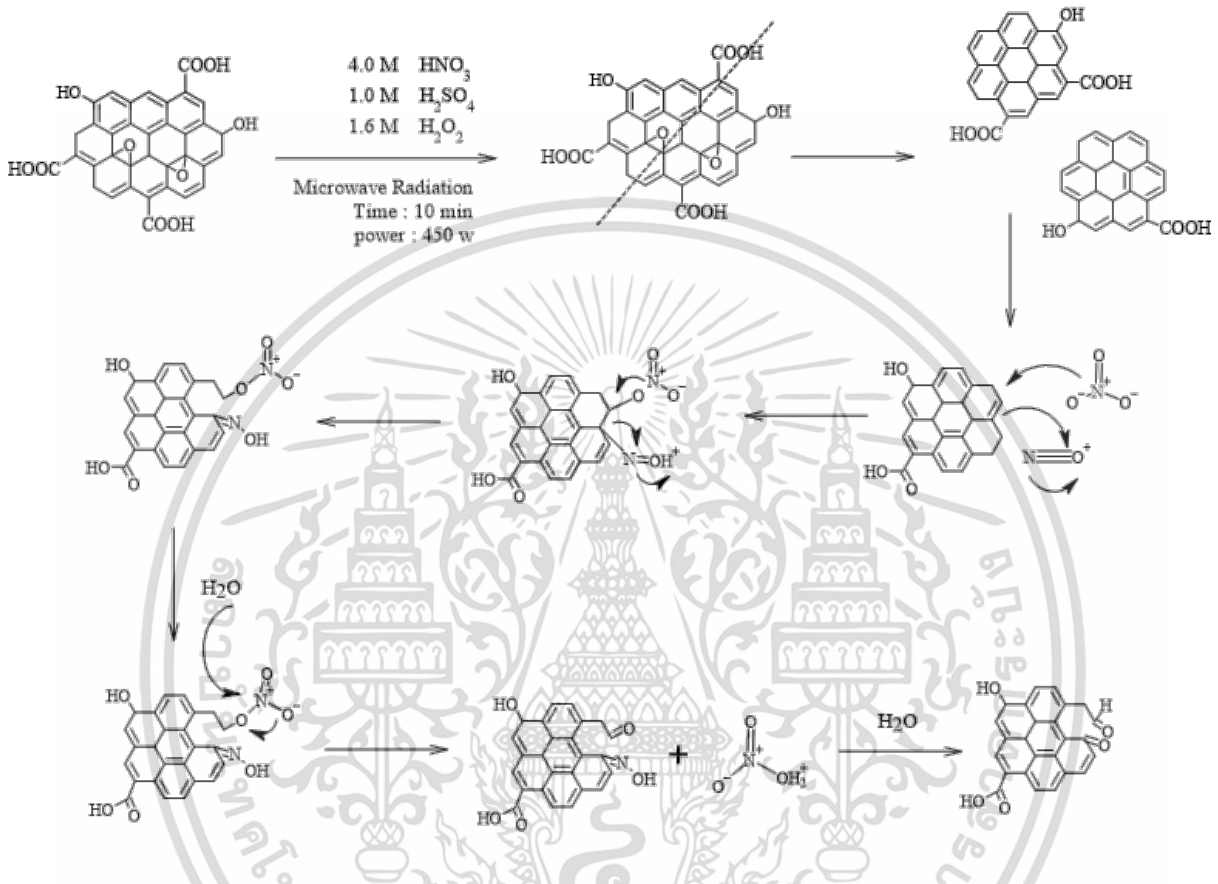


รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทด้วยเทคนิคคลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ

กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท สังเคราะห์ภายใต้ปฏิกิริยา Thermal acid assisted-oxidation ภายใต้การใช้ Microwave เป็นแหล่งให้พลังงาน โดยปรับปรุงวิธีการของ Ling-Ling Li และคณะ [18] ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ด้วยวิธีออกซิเดชันทางเคมีร่วมกับการใช้คลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท โดยศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกที่เหมาะสม ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสม เวลาที่ใช้ในการย่อย และกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยทุกสภาวะที่ศึกษา ได้ทำการควบคุมสภาวะการทดลองโดยกระจายกราฟีนออกไซด์ 0.05 g ในน้ำ 50 mL ภายใต้คลื่นเสียงความถี่สูง (Sonicate) เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำมาให้ความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

ก. อัตราส่วนความเข้มข้นของกรดไนตริก: ความเข้มข้นกรดไนตริก ได้ศึกษาความเข้มข้นของกรดผสมที่อัตราส่วนต่างๆ คือ 1, 2, 3, 4 โดยโมล นำสารผสมกราฟีนออกไซด์ และกรดผสมที่ทำการศึกษาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

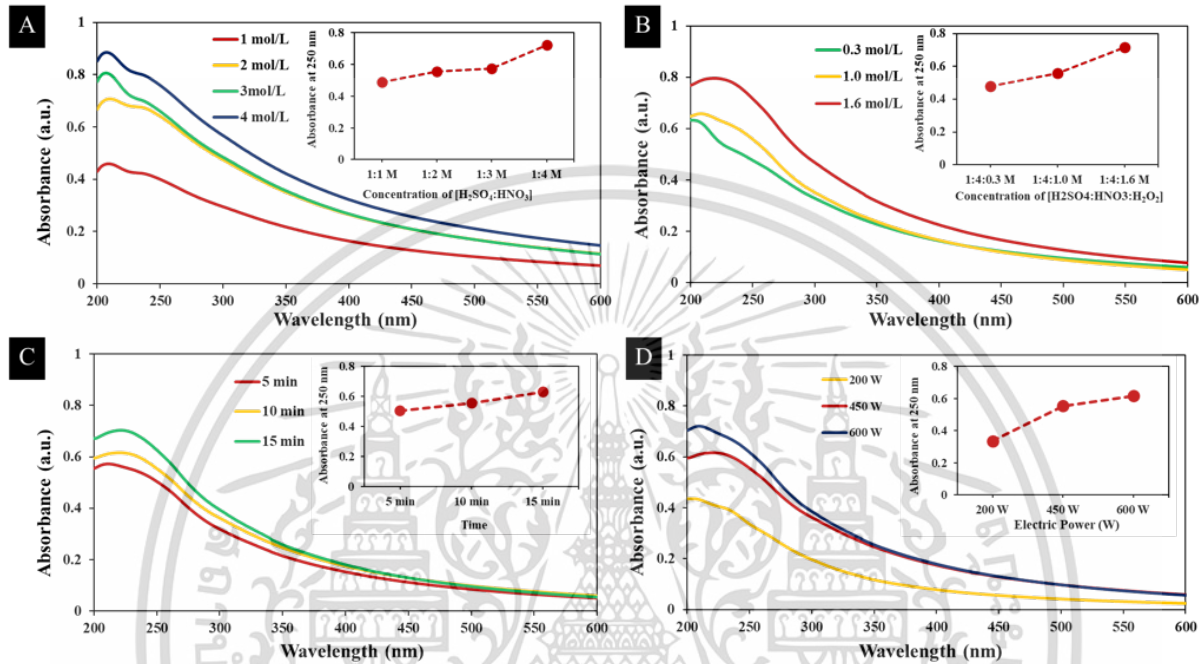
ย่อยโดยใช้เครื่องไมโครเวฟ ใช้กำลังไฟ 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาปรับค่า pH ด้วยสารละลายเบสแก่ NaOH 10 โมลาร์ และวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย UV-visible spectrophotometer แสดงดังรูปที่ 4.10 (A) จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้นกรดไนตริกที่เพิ่มขึ้นจาก 1, 2, 3, 4 โดยโมล แลบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทก็สูงขึ้นด้วย ซึ่งให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนกรดไนตริกเพิ่มขึ้น GO สามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ QGO ได้มากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกต่อกรดไนตริกที่ 4 โมลต่อลิตร เหมาะสมที่สุด

ข. การศึกษาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ :ในการทดลองได้ศึกษาความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.33, 0.98, 1.63 โดยโมล ที่ส่งผลต่อการลดขนาด และการกระจายตัวของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ในการทดลองจะควบคุมอัตราส่วนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไนตริกที่อัตราส่วนความเข้มข้น 1:4 โดยมวล นำสารผสมกราฟีนออกไซด์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างกัน ทำการย่อยโดยใช้เครื่องไมโครเวฟ ใช้กำลังไฟ 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาปรับค่า pH ด้วยสารละลายเบสแก่ NaOH 10 โมลาร์ และวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย UV-visible spectrophotometer แสดงดังรูปที่ 4.10 (B) กราฟพลอระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ 250 นาโนเมตร และความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงของ QGO ก็เพิ่มขึ้นเช่นกันเนื่องมาจาก GO ถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้มากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.63 โมลาร์ เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสม

ค. การศึกษาเวลาในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท: การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท โดยศึกษาที่เวลา 5, 10 และ 15 นาที ในการทดลองจะควบคุมอัตราส่วนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไนตริกที่อัตราส่วนความเข้มข้น 1:4 โดยมวล ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1.63 โดยโมล และกราฟีนออกไซด์ ทำการย่อยโดยใช้เครื่องไมโครเวฟ ใช้กำลังไฟ 450 วัตต์ โดยใช้เวลาที่ศึกษา เมื่อสารละลายถูกย่อยเสร็จ นำสารละลายที่ได้มาปรับค่า pH ด้วยสารละลายเบสแก่ NaOH 10 โมลาร์ และวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย UV-visible spectrophotometer แสดงดังรูปที่ 4.10 (C) กราฟพลอระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ 250 นาโนเมตร และเวลาในการสังเคราะห์ต่างๆ พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงของ QGO ก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน แสดงให้เห็นว่า เมื่อเวลามากขึ้น GO สามารถถูกออกซิไดซ์ได้นานขึ้น และ GO เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ QGO มากขึ้นตามไปด้วย ในการทดลองนี้เลือกเวลาที่ 10 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์

ง. ศึกษากำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท: กำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท โดยทำการปรับเปลี่ยนกำลังไฟฟ้าของเครื่องไมโครเวฟ ที่อัตรา 200, 450 และ 600 วัตต์ แสดงดังรูปที่ 4.10(D) สเปกตรัมการเอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดูดกลืนแสงของ QGO และกราฟพล็อตระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ 250 นาโนเมตร และกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดความร้อนมากขึ้น ซึ่งช่วยให้ GO สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ดีขึ้น และถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ QGO มากขึ้นตามไปด้วย ในการทดลองจึงกำหนดกำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 450 วัตต์



รูปที่ 4.10 สเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (A) ผลของความเข้มข้นกรด $H_2SO_4:HNO_3$ (B) ผลของความเข้มข้น H_2O_2 , ผลของเวลา, (D) ผลของกำลังไฟฟ้าของไมโครเวฟ ในการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท

4.2.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนออกไซด์ และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

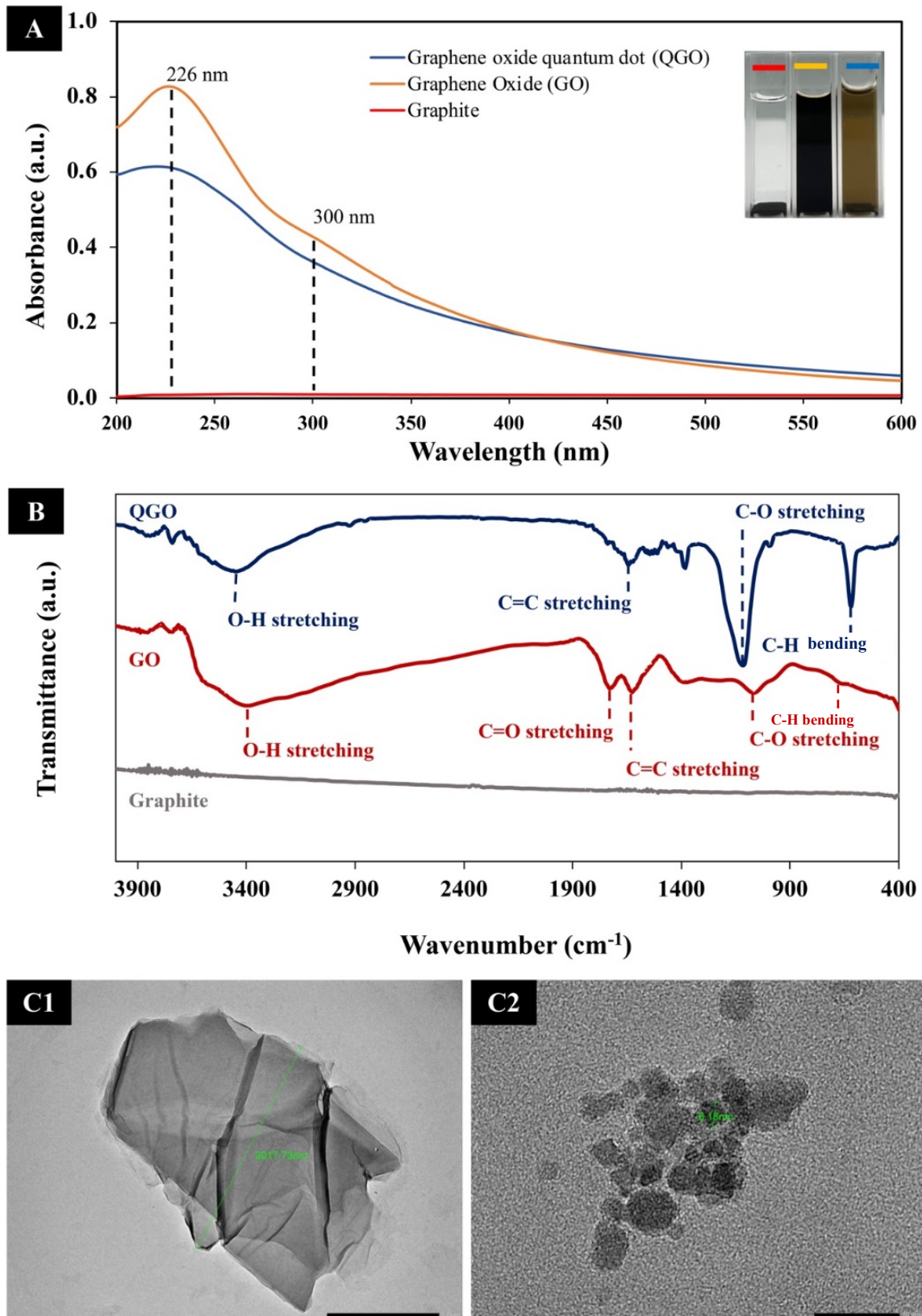
ก. UV-visible spectrophotometer: จากการสังเคราะห์ QGO โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด QGO ที่สังเคราะห์ได้จะนำไปศึกษาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ จากรูปที่ 4.11 (A) แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของกราฟไฟต์ กราฟีนออกไซด์ (GO) และกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (QGO) โดยค่าการดูดกลืนแสงของ GO พบที่ 226 และ 300 นาโนเมตร เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจาก $\pi - \pi^*$ ของ $C=C$ แสดงถึงพันธะของวงอะโรมาติกภายในโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ และการเปลี่ยนสถานะจาก $n - \pi^*$ ของ $C=O$ บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของกลุ่มคาร์บอนิลบนพื้นผิวของกราฟีนออกไซด์ ตามลำดับในกรณีของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท มีความสอดคล้องกับกราฟีนออกไซด์ โดยค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 220-235 นาโนเมตร แสดงถึง π -conjugation มีมากขึ้น เนื่องจากโครงสร้าง $C=C$ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้กราฟีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์ควอนตัมดอทพบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกลับ การเปลี่ยนสถานะจาก $n - \pi^*$ ของ $C=O$

ข. Fourier transform infrared (FT-IR): ดังรูป 4.11 (B) FT-IR สเปกตรัมของกราฟาไฟต์ ไม่ปรากฏการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล เนื่องจากภายในโครงสร้างของกราฟาไฟต์มีลักษณะเป็นวงอะโรมาติกซ้อนทับกันเพียงอย่างเดียวไม่พบหมู่ฟังก์ชันบนระนาบเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟาไฟต์ออกไซด์ ซึ่งพบการสั่นของพันธะ C-H ที่นอกระนาบของวงอะโรมาติก การสั่นของ C=C ของวงอะโรมาติก การสั่นของ C=O ของหมู่คาร์บอกซิลิก การสั่นของ C-O ของหมู่คาร์บอนิล และการสั่นของ O-H ที่ 659 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} และ 3420 cm^{-1} ตามลำดับ และจาก FT-IR สเปกตรัมของ QGO พบว่ามีการสั่นที่สอดคล้องกันกับ GO ทั้งหมด จึงสามารถสรุปได้ว่า สามารถสังเคราะห์ QGO ได้สำเร็จ

ค. Transmission Electron Microscope: ลักษณะทางกายภาพของ QGO แสดงดังรูป 4.11 (C1) แสดงให้เห็น GO ที่ผ่านการ Exfoliation ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นบาง และเรียบ โดยขนาดความกว้างของแผ่นเท่ากับ 2017.73 นาโนเมตร และรูป 4.11 (C2) จะเห็นได้ว่า GO เมื่อผ่านกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีออกซิเดชันด้วยกรดรวมกับการใช้คลื่นความร้อนไมโครเวฟ ส่งผลให้ GO เปลี่ยนไปอยู่ในรูป QGO โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 6.18 นาโนเมตร และมีลักษณะเป็นทรงกลม จึงสามารถสรุปได้ว่า ด้วยวิธีการนี้สามารถสังเคราะห์ QGO ได้สำเร็จ

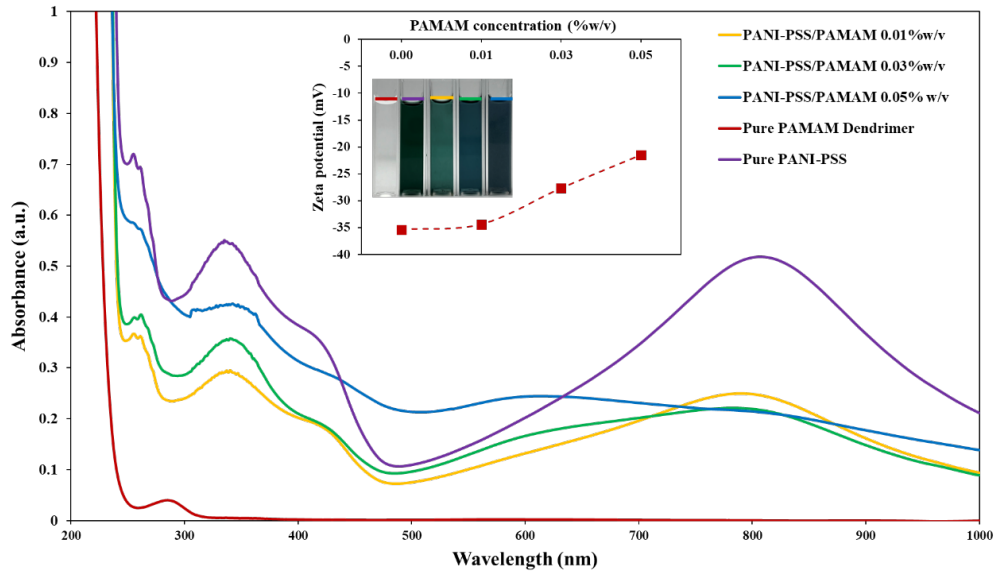


รูปที่ 4.11 ค่าการดูดกลืนแสงของ (A) Graphite, graphene oxide and graphene oxide quantum dots, FT-IR สเปกตรัมของ (B1) Graphite และ (B2) Graphene oxide, และ ภาพ TEM ของ (C1) Graphene oxide (C2) Graphene oxide quantum dots

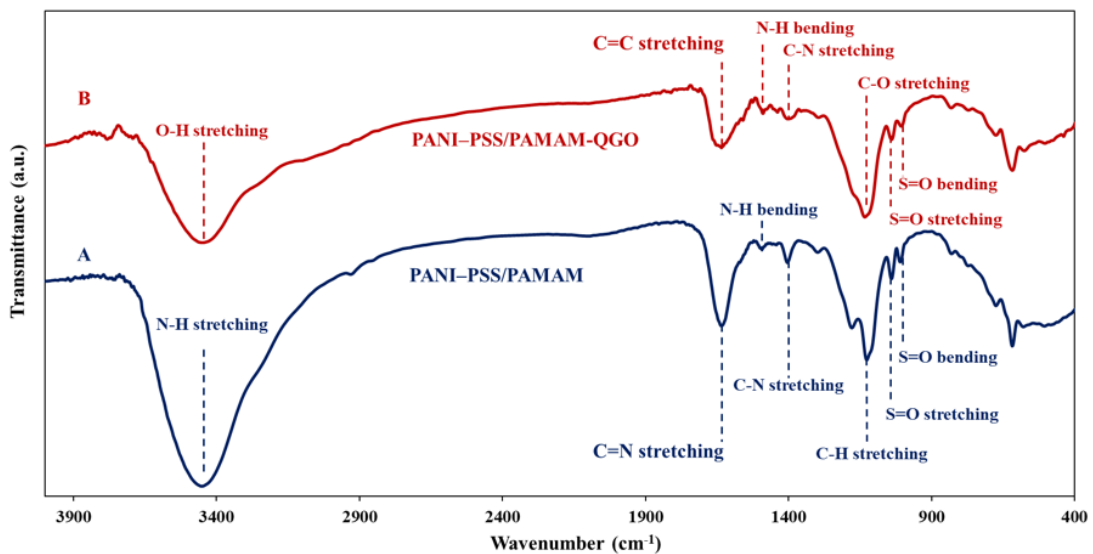
4.3 การสังเคราะห์วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) พอลิอะนิลีน/พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงรพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$)

4.3.1 การสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ (PANI-PSS/PAMAM)

วัสดุแต่งประกอบพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิต ระหว่างประจุบวกของหมู่อะมิโน ($-\text{NH}_3^+$) บนโครงสร้างของ PAMAM และประจุลบของ $-\text{SO}_4^{2-}$ บนโครงสร้างของ PANI-PSS พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ที่ pH=7 ความเข้มข้น คือ 0.01, 0.03, และ 0.05 % w/v ถูกนำมาศึกษาการเกิดอันตรกิริยากับ PANI-PSS $0.18\%w/v$ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของพอลิอะนิลีน ที่ความยาวคลื่น 817 นาโนเมตร ลดลงตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง Bipolaron และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของ Polaron ในวง Quinonoid ซึ่งอยู่ภายในโครงสร้างของ PANI ลดลง ทำให้ที่ความยาวคลื่น 817 นาโนเมตรลดลง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้น พอลิอะมิโดเอมีน พบสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นใหม่ปรากฏที่ 616 นาโนเมตร แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงอะตอมไนโตรเจน หมู่อะมิโน ของวง Benzenoid ถูกเปลี่ยนมาให้อยู่ในรูปของวงแหวน Quinonoid และสีของสารละลายเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีเขียวไปเป็นสีฟ้า และการศึกษาประจุบนพื้นผิวของ PANI-PSS/PAMAM พบว่าประจุของวัสดุแต่งประกอบ PANI-PSS/PAMAM จะลดลงจาก -35.37, -26.9, -19.63, และ -16.97 ตามลำดับ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ในช่วง 0-0.05 % w/v ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PANI-PSS สามารถเกิดปฏิกิริยากับ PAMAM ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิต และเพื่อเป็นการยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบ PANI-PSS/PAMAM เทคนิค FT-IR ถูกนำมาใช้ศึกษาเพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของ PAMAM บนพื้นผิว PANI-PSS ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน $-\text{NH}_2$ ของเอมีนและ C-N ที่ 1475 และ 1388 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งมาจากโครงสร้างของ PANI-PSS/PAMAM ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PAMAM สามารถเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว PANI-PSS ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ PAMAM ที่ความเข้มข้น 0.05 %w/v เพื่อทำการสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบ QGO ต่อไป



รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ PANI-PSS/PAMAM สังเคราะห์ที่ความเข้มข้น PAMAM ต่างๆ กัน (0.00–0.05 %w/v.)

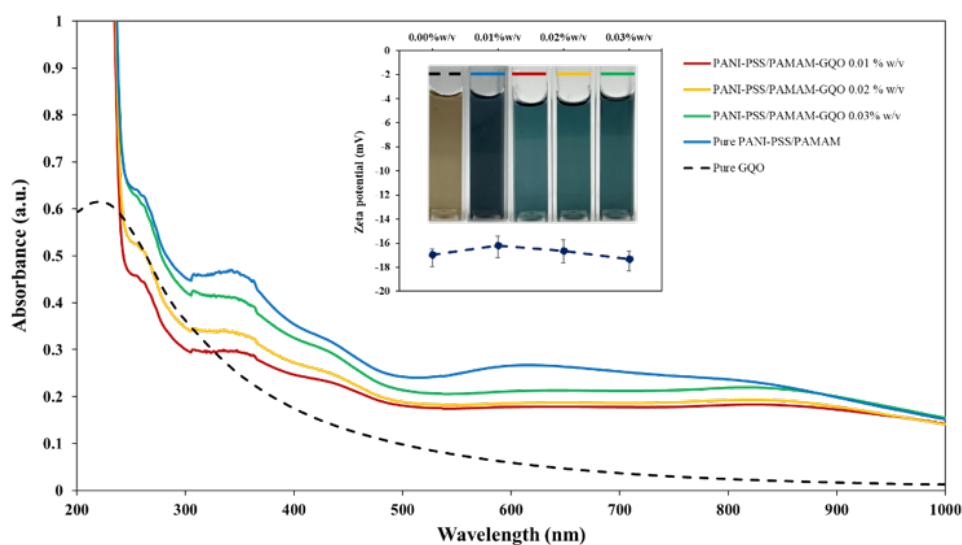


รูปที่ 4.13. FT-IR สเปกตรัม (A) PANI-PSS/PAMAM dendrimers, (B) PANI-PSS/PAMAM-QGO

4.3.2 การสังเคราะห์วัสดุแต่งประกอบพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วย กราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (PANI-PAMAM-GOQ)

วัสดุแต่งประกอบพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (PANI-PAMAM-GOQ) ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจน (H bonding) โดย QGO ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.02, 0.03 %w/v

ถูกใช้ศึกษาทำปฏิกิริยากับ PANI-PSS_{0.18%w/v}/PAMAM dendrimers_{0.05 %w/v} ดังแสดงสเปกตรัมค่าดูดกลืนแสงดังรูป 4.14 ที่ความยาวคลื่น 616 นาโนเมตร ของ PANI-PSS_{0.18%w/v}/PAMAM dendrimers_{0.05 %w/v} ลดลง เมื่อความเข้มข้นของ QGO เพิ่มขึ้นจาก 0.01, 0.02 0.03 %w/v ตามลำดับ และสีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีฟ้า ไปเป็นสีฟ้าอมน้ำตาล รูปที่ 4.13. แสดง FT-IR สเปกตรัม (A) PANI-PSS/PAMAM dendrimers และ (B) PANI-PSS/PAMAM-QGO พบพีคที่ 1293 cm⁻¹ and 1388 cm⁻¹ แสดง Stretching ของ -NH₂ groups และ C-N และยังพบพีคใหม่ที่ 3444 cm⁻¹ (-NH-), 1631 cm⁻¹ และ 1558 cm⁻¹ ของ (-CONH-) และที่ 1390 cm⁻¹ (-CH₂-) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่ากราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท สามารถเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ได้

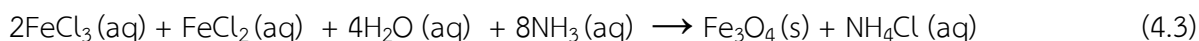


รูปที่ 4.14. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (PANI-PAMAM-GOQ) ที่ความเข้มข้น QGO แตกต่างกัน (0.01, 0.02, 0.03 %w/v)

4.3.3 วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโน (Fe₃O₄) พอลิอะนิลีน/พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO)

ก. การสังเคราะห์แม่เหล็กนาโน (Fe₃O₄)

แม่เหล็กนาโน (Fe₃O₄) สังเคราะห์โดยวิธี Co-precipitation ระหว่างเกลือของเหล็ก Fe²⁺ และ Fe³⁺ ในสถานะเบส โดยจะทำการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ของ Fe₃O₄ ไปเป็น Fe₂O₃ สมการเคมีในการสังเคราะห์แสดงดังสมการที่ (4.3)



ข. การสังเคราะห์วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) พอลิอะนิลีน/พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$)

วัสดุแต่งประกอบ PANI-PSS/PAMAM-QGO และอนุภาคแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี Ultrasonic assisted co-precipitation method ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาการสร้างพันธะโคออดิเนตโควาเลนต์ (Coordinate covalent) ระหว่างหมู่ฮิพอกซีภายในโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทและเหล็กในองค์ประกอบของอนุภาคแม่เหล็กนาโน

4.3.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) และ วัสดุดูดซับแม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) พอลิอะนิลีน/พอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$)

Fourier transform infrared (FT-IR): รูปที่ 4.15A แสดงสเปกตรัมการสั่นของ แม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) จะพบการสั่นของ Fe-O อยู่ที่ 559 cm^{-1} และ 624 cm^{-1} และเมื่อเทียบกับสเปกตรัมของอนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท (รูปที่ 4.15B) จะพบการสั่นของ Fe-O เช่นกัน แต่มีการขยับของเลขคลื่นแสดงที่ 576 cm^{-1} และ 617 cm^{-1} แสดงให้เห็นการประสมผลสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคเหล็กนาโนและวัสดุดูดซับเกิดคอมโพสิตได้

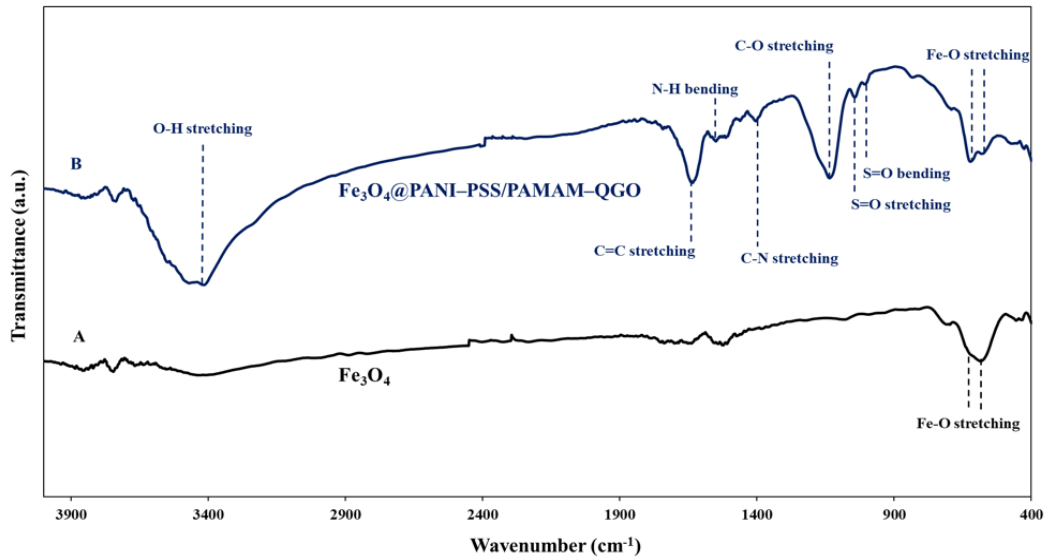
X-ray diffraction (XRD): รูปที่ 4.16 แสดงระนาบของผลึกโดยเปรียบเทียบระหว่าง Fe_3O_4 บริสุทธิ์ และ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ พบว่า Fe_3O_4 มีโครงสร้างผลึกในระบบลูกบาศก์ (Cubic) ปรากฏการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 30.21, 35.48, 43.31, 57.08 และ 62.77 โดยเป็นการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (220), (311), (400), (511) และ (440) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 19-0629 และเมื่อนำ XRD pattern ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ มาเปรียบเทียบ พบว่ามีการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ที่สอดคล้องกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าสามารถยัดติดอนุภาคเหล็กนาโนบน PANI-PSS/PAMAM-QGO ได้สำเร็จ

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM): การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ ด้วยเทคนิค FESEM ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.17 อนุภาคของ Fe_3O_4 บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดปรากฏในช่วง 6.25 - 42.74 นาโนเมตร และเมื่อตรวจสอบองค์ประกอบภายในโครงสร้างด้วย X-ray spectrometer (EDS) พบองค์ประกอบคือ Fe และ O เท่ากับ 18.924, 81.076 %wt. ตามลำดับ (รูปที่ 4.17 (A)) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ ในรูป 4.17 (B) พบว่าอนุภาคของ Fe_3O_4 มีการกระจายตัวอยู่บน PANI-PSS/PAMAM-QGO ยืนยันโดยทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วย EDS ซึ่งชี้ให้เห็น

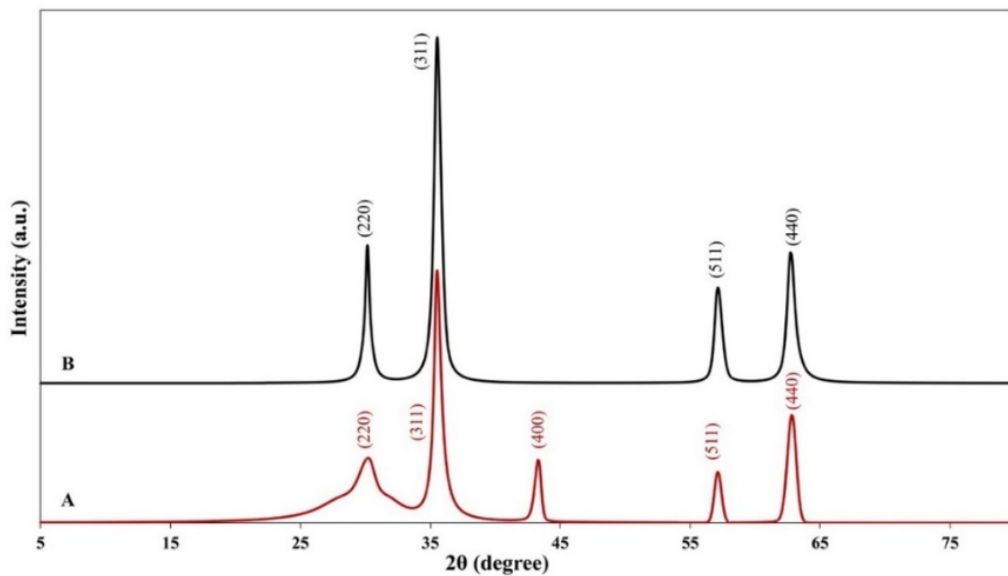
ว่ามีองค์ประกอบของ C, N, O และ Fe เท่ากับ 14.538, 0.659, 29.919 และ 54.884 % โดยน้ำหนักตามลำดับ

Vibrating sample magnetometer (VSM): สำหรับการศึกษาคูสมบัติทางแม่เหล็ก โดยเปรียบเทียบระหว่างอนุภาค Fe_3O_4 บริสุทธิ์ กับ Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO ด้วยเครื่องมือ Vibrating sample magnetometer (VSM) โดยมีสภาวะในการทดลอง คือ ทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิห้อง และใช้สนามแม่เหล็กภายนอก เท่ากับ ± 8000 Oersted (Oe) ได้ผลดังรูปที่ 4.18 พบว่าค่าความเป็นแม่เหล็กเพิ่มขึ้นในช่วงแรกอย่างรวดเร็ว และเข้าสู่สภาวะแม่เหล็กอิ่มตัวในช่วง 8000 Oe โดยอนุภาค Fe_3O_4 บริสุทธิ์ และ Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO ให้ความเป็นแม่เหล็กเท่ากับ $103.430 \text{ emu g}^{-1}$ และ $17.457 \text{ emu g}^{-1}$ ตามลำดับ และวัสดุทั้งสองแสดงพฤติกรรมเป็นแบบ Ferromagnetic โดยคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของ Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO ลดลงเมื่อเทียบกับ อนุภาค Fe_3O_4 บริสุทธิ์ เนื่องมาจาก PANI-PSS/PAMAM-QGO เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่แสดงคุณสมบัติทางแม่เหล็ก และเมื่อทำมาติดกับอนุภาค Fe_3O_4 จึงทำให้คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กลดลง ซึ่งเป็นการยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่าอนุภาค Fe_3O_4 และ PANI-PSS/PAMAM-QGO เกิดคอมโพสิทกันได้ดี แม้ว่าคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กลดลง แต่ยังคงสามารถนำไปใช้สำหรับวิธีการ MSPE ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

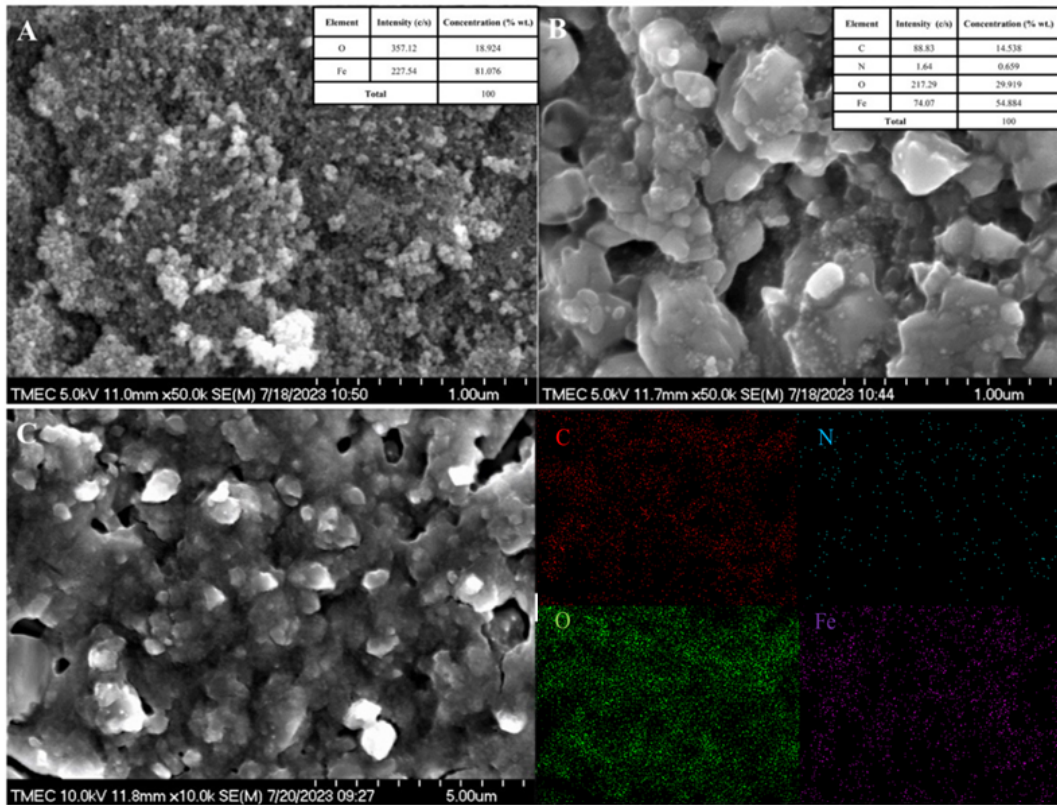
Thermo Gravimetric Analysis (TGA): สำหรับการศึกษาค่าความเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุดูดซับ ได้ทำการศึกษาด้วยเทคนิค TGA ที่อุณหภูมิ 25-900 องศาเซลเซียส ได้ผลดังรูปที่ 4.19 จากผลการทดลองพบว่า อนุภาคเหล็กนาโน Fe_3O_4 บริสุทธิ์ (รูปที่ 4.21(A)) มีการสลายตัวเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 41.48-107 องศาเซลเซียส และสำหรับวัสดุดูดซับ Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO (รูปที่ 4.21(B)) ที่อุณหภูมิ 125-225 องศาเซลเซียส มีการสลายตัว 22% โดยน้ำหนัก เนื่องมาจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และ อีพอกซี epoxy (-O-) ภายในโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท และบางหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ บนโครงสร้างของพอลิเมอร์ และพบการสลายตัว 3% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 436.22-481.99 องศาเซลเซียส โดยอาจเป็นการสลายตัวของแกนหลักในโครงสร้างพอลิเมอร์ หรือสายโซ่พอลิเมอร์ สุดท้ายพบการสลายตัว 23 % โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 628.73-721.94 องศาเซลเซียส โดยเป็นการสลายตัวของคาร์บอนในโครงสร้างหลักของกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ดังนั้นจึงเหลือน้ำหนักของสารอยู่ที่ 52% โดยน้ำหนัก จากการศึกษาความเสถียรทางความร้อนพบว่าวัสดุดูดซับมีความเสถียรตั้งแต่ 25-174.03 องศาเซลเซียส โดยเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่าช่วงนี้จะส่งผลให้โครงสร้างพอลิเมอร์ของวัสดุดูดซับเกิดการเสถียรภาพ



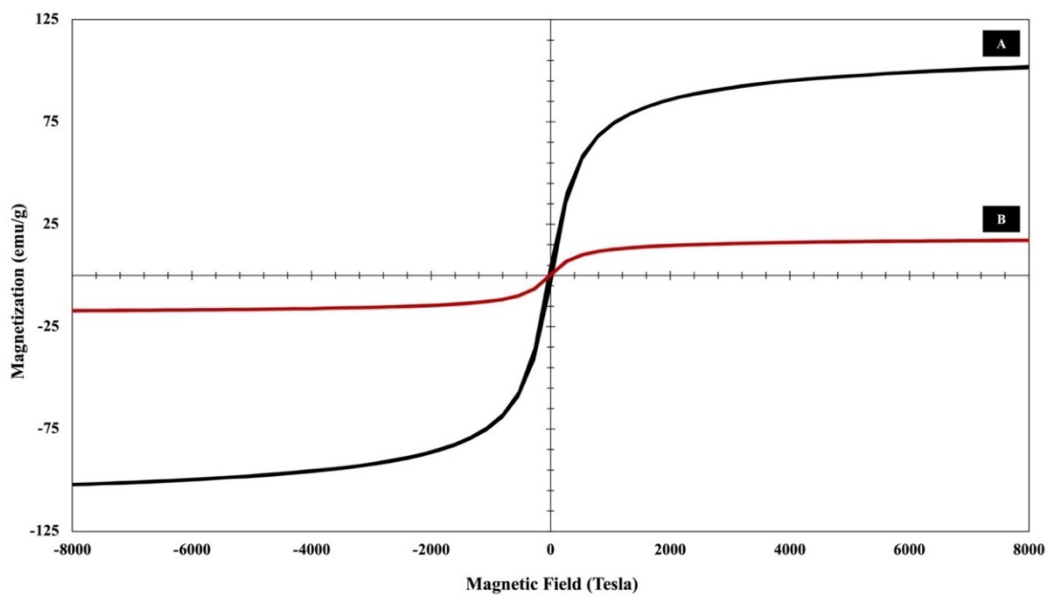
รูปที่ 4.15 FT-IR สเปกตรัม (A) อนุภาคนาโนแม่เหล็ก Fe_3O_4 และ (B) วัสดุดูดซับ Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO



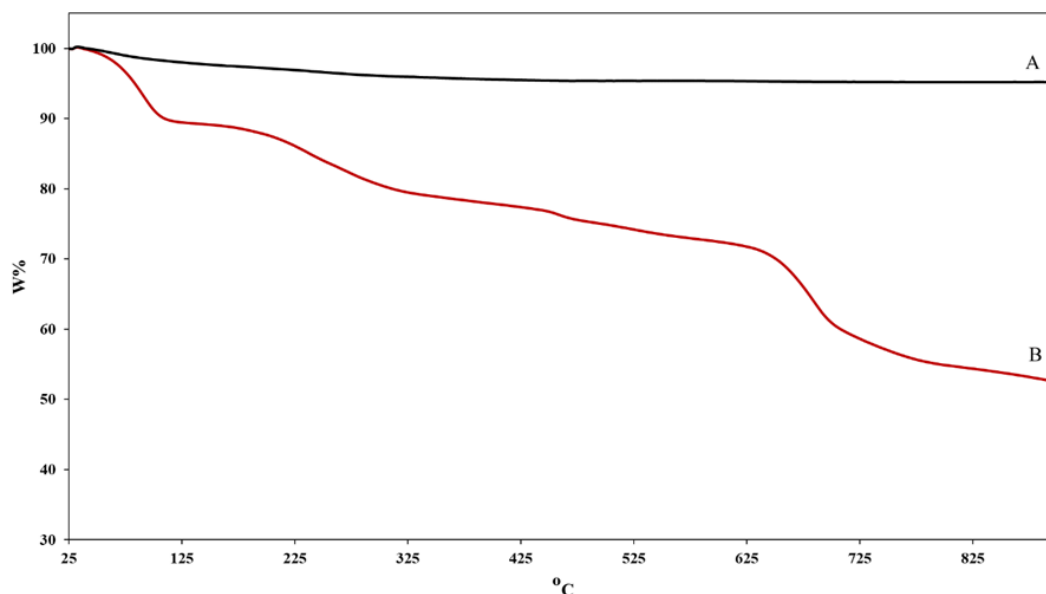
รูปที่ 4.16 XRD pattern of (A) Magnetic Fe_3O_4 and (B) Magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO



รูปที่ 4.17 FESEM ของ A) อนุภาคเหล็ก แมกนีไทต์ Fe₃O₄, (B) วัสดุคูดซับ Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO และ (C) Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental maps (C, N, O, and Fe) ตรวจสอบในวัสดุคูดซับ Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO



รูปที่ 4.18 คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก ด้วยเทคนิค VSM ของ (A) อนุภาคเหล็กนาโน Fe₃O₄ และ (B) วัสดุคูดซับ Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO



รูปที่ 4.19 ความเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ของ (A) อนุภาคเหล็กนาโน Fe_3O_4 และ (B) วัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO

4.4 การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยใช้วัสดุดูดซับ พอลิเอนิลีนผสมพอลิเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

ในการประยุกต์ใช้วัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นในการสกัดสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างน้ำ ด้วยวิธี MSPE งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสถานะการทดลองที่เหมาะสมต่างๆ ในการสกัด ซึ่ง ประกอบด้วย ปริมาณวัสดุดูดซับ ปริมาตรตัวอย่าง เวลาสำหรับการดูดซับ เวลาสำหรับการคายซับ ชนิดตัวทำละลายในการคายซับ และปริมาณของตัวทำละลายในการคายซับ โดยในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาการสกัดสารประกอบ PAHs 4 ชนิด คือ Pyrene Fluoranthene Phenanthrene และ Acenaphthene และทำการวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นสารที่สกัดได้โดยใช้เครื่อง HPLC-FD จากนั้นหาค่าร้อยละการคืนกลับ เพื่อประเมินประสิทธิภาพในการสกัด

4.4.1 การศึกษาปริมาณวัสดุดูดซับที่เหมาะสม

ในการศึกษาปริมาณวัสดุดูดซับที่เหมาะสม ได้ทำการศึกษาการใช้วัสดุดูดซับที่น้ำหนักต่างๆ คือ 5, 7.5, 10 และ 12.5 มิลลิกรัม ในการสกัดสารละลายมาตรฐาน Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene ที่ความเข้มข้น 500 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยการทดลองจะเปิดสารละลายมาตรฐาน PAHs มาปริมาณ 10 มิลลิลิตร เติมวัสดุดูดซับที่น้ำหนักต่างๆ ทำการเขย่าเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดวัสดุดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile 10 มิลลิลิตร เพื่อชะ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับ โดยใช้เวลาในการชะ 30 นาที ซึ่งได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.20(A) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณวัสดุดูดซับเพิ่มมากขึ้น ประสิทธิภาพในการสกัดจะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการกระจายตัวของวัสดุดูดซับในสารละลายอย่างทั่วถึง และการเพิ่มปริมาณวัสดุดูดซับส่งผลให้มีความจุในการดูดซับที่สูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่ม

ปริมาณวัสดุดูดซับไปจนถึง 12.5 มิลลิกรัม พบว่าประสิทธิภาพการสกัดเริ่มคงที่ โดยเมื่อใช้ปริมาณวัสดุดูดซับที่ 10 และ 12.5 มิลลิกรัม ให้ประสิทธิภาพในการสกัดที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงเลือกปริมาณวัสดุดูดซับที่ 10 มิลลิกรัม เป็นน้ำหนักที่เหมาะสมในการทดลอง

4.4.2 การศึกษาเวลาที่ใช้สำหรับคายซับ

ในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการคายซับได้ทำการศึกษาที่เวลาต่างๆ คือ 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที ในการทดลองจะปิเปตสารละลายมาตรฐาน PAHs มาปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมวัสดุดูดซับ 10 มิลลิกรัม ทำการเขย่าเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดวัสดุดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile 10 มิลลิลิตร เพื่อชะ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับ โดยใช้เวลาในการชะที่เวลาต่างๆ ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 4.20(B) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการคายซับนานขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการคายซับเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ Acetonitrile มีเวลานานมากขึ้นในการเกิดอันตรกิริยากับสารประกอบ PAHs และชะสารประกอบ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับได้อย่างสมบูรณ์ โดยที่เวลาการคายซับที่ 30 นาที ให้ค่าร้อยละคืนกลับสูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือกเวลาสำหรับการคายซับที่ 30 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุด

4.4.3 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ

ในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับได้ทำการศึกษาที่เวลาต่างๆ คือ 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที ในการทดลองจะปิเปตสารละลายมาตรฐาน PAHs มาปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมวัสดุดูดซับ 10 มิลลิกรัม ทำการเขย่าที่เวลาต่างๆ ตามที่ศึกษา จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดวัสดุดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile 10 มิลลิลิตร ทำการเขย่าเป็นเวลา 30 นาที ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.20(C) จากผลการทดลอง เมื่อใช้เวลาในการดูดซับนานขึ้นจนถึง 10 นาที จะให้ร้อยละคืนกลับสูงที่สุด และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการดูดซับให้นานขึ้น (20 และ 30 นาที) พบว่าประสิทธิภาพในการสกัดไม่ได้สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ จากผลการทดลองทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าที่เวลา 10 นาที วัสดุดูดซับสามารถดูดซับสารประกอบ PAHs ได้อย่างสมบูรณ์และเข้าสู่สมดุลการดูดซับแล้ว จึงสรุปได้ว่าการใช้เวลาในการดูดซับที่ 10 นาที จึงเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุด

4.4.4 การศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวทำละลายชนิดต่างๆ คือ acetone (ACT), acetonitrile (ACN), methanol (MeOH) และ ethanol (EtOH) เพื่อใช้ในการชะสารประกอบ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับ โดยในการเลือกชนิดของตัวทำละลายจะพิจารณาจากสภาพความมีขั้ว (Polarity) ของตัวทำละลายเป็นหลัก ในการทดลองจะปิเปตสารละลายมาตรฐาน PAHs มาปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมวัสดุดูดซับ 10 มิลลิกรัม ทำการเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดวัสดุดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติมตัวทำละลายชนิดต่างๆ ตามที่ศึกษา ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ทำการเขย่าเป็นเวลา 30 นาที ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.20(D) เนื่องจากสารประกอบ PAHs เป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้ว หรือสภาพขั้วต่ำ ดังนั้นจากการทดลองเมื่อใช้ตัวทำละลายที่มี

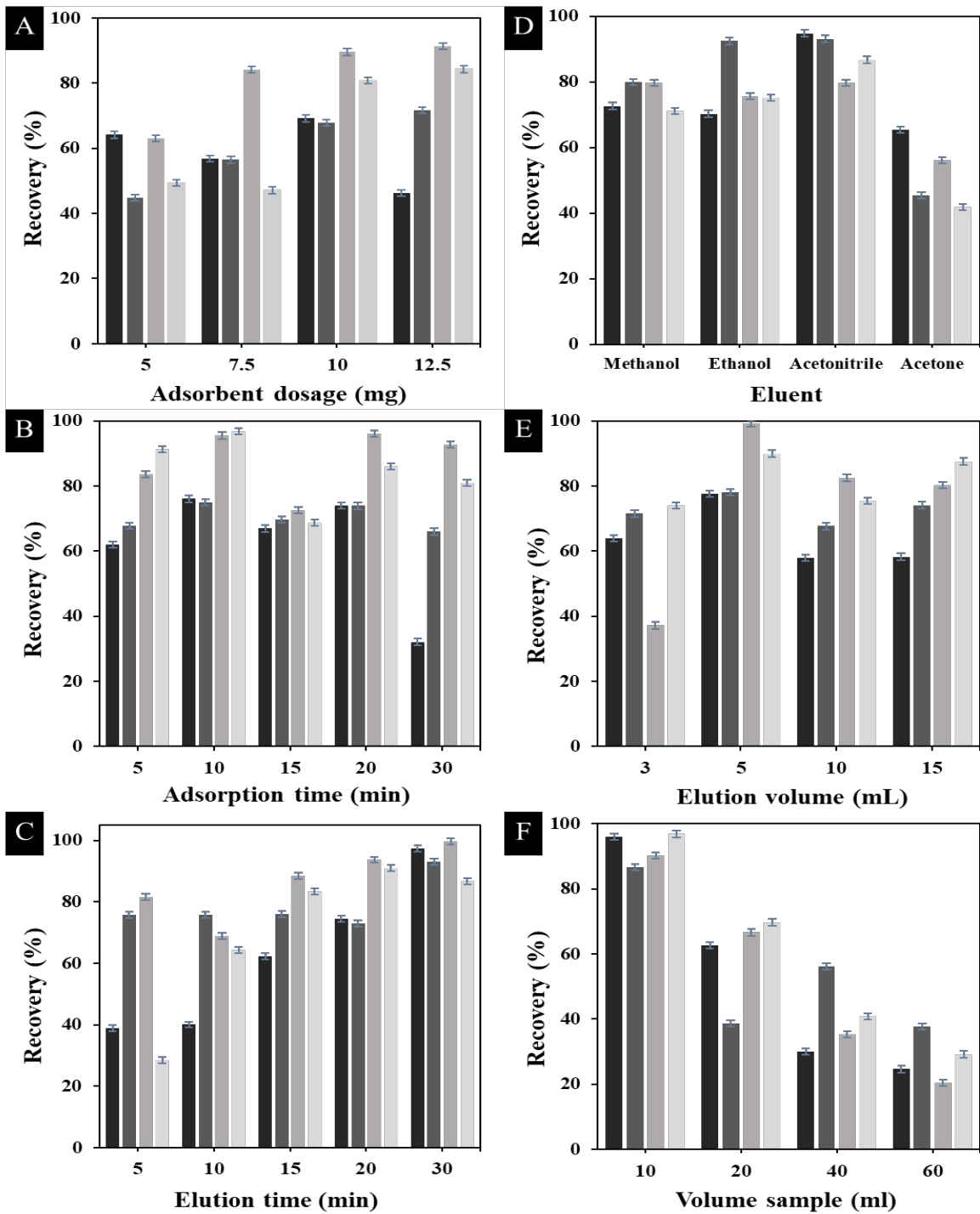
สภาพชั่วคราวข้างสูง คือ MeOH และ EtOH โดยมีค่าสภาพชั่วคราวเท่ากับ 0.762 และ 0.654 ตามลำดับ จะให้ร้อยละการคืนกลับที่ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ ACN เป็นสารละลายคายซับ ซึ่งมีค่าสภาพชั่วคราวเท่ากับ 0.46 อีกทั้ง ACN ประกอบด้วย $C\equiv N$ ในโครงสร้าง จึงสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลชนิด π - π กับ PAHs ได้ดี ส่งผลให้เกิดการชะสารประกอบ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับดีดี นอกจากนี้ได้ทำการทดลองใช้ตัวทำละลาย ACT ซึ่งมีค่าสภาพชั่วคราวที่สุด (เท่ากับ 0.355) เป็นสารละลายคายซับ พบว่าด้วยคุณสมบัติของ ACT ที่สามารถระเหยได้ดีที่อุณหภูมิห้องทำให้ไม่เหมาะที่จะใช้เป็นสารละลายคายซับ อีกทั้งจากการทดลองยังพบว่าให้ประสิทธิภาพในการคายซับที่ต่ำที่สุด ดังนั้นจากผลการทดลองทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าตัวทำละลาย ACN เหมาะสมที่สุดในการใช้เป็นสารละลายคายซับ

4.4.5 การศึกษาปริมาตรของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ

ในการศึกษาปริมาตรของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ โดยศึกษาที่ปริมาตร 3, 5, 10 และ 15 มิลลิลิตร ในการทดลองจะปิเปตสารละลายมาตรฐาน PAHs มาปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมวัสดุดูดซับ 10 มิลลิกรัม ทำการเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดวัสดุดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile ที่ปริมาตรต่างๆ ตามที่ศึกษา ทำการเขย่าเป็นเวลา 30 นาที ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.20(E) จากผลการทดลอง เมื่อใช้สารละลายคายซับปริมาตรมากขึ้นถึง 5 มิลลิลิตร จะให้ค่าร้อยละการคืนกลับสูงสุด ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาตรสารละลายที่ใช้ในการคายซับนี้เพียงพอต่อการชะเอาสารประกอบ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับดีดีหมด แต่เมื่อเพิ่มปริมาตรมากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการคืนกลับลดลง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากสารประกอบ PAHs ที่ถูกชะออกมากจากวัสดุดูดซับนั้นถูกเจือจางจากการที่มีปริมาตรสารละลายคายซับสูงขึ้น ในงานนี้จึงเลือกใช้ปริมาตรสารละลายคายซับที่ 5 มิลลิลิตร ในการชะสารประกอบ PAHs ออกจากวัสดุดูดซับ

4.4.6 การศึกษาปริมาตรของสารละลายตัวอย่าง

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาปริมาตรของสารละลายตัวอย่างที่เหมาะสมที่ใช้ในการศึกษาการสกัดสารประกอบ PAHs โดยใช้วัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้น โดยได้ทำการศึกษาที่ปริมาตร 10, 20, 40 และ 60 มิลลิลิตร ในการทดลองจะปิเปตสารละลายมาตรฐาน PAHs มาปริมาตรต่างๆ ตามที่จะศึกษา จากนั้นเติมวัสดุดูดซับ 10 มิลลิกรัม ทำการเขย่าเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้สนามแม่เหล็กภายนอกดูดวัสดุดูดซับไว้และเทสารละลายออก เติม Acetonitrile ปริมาตร 5 mL ทำการเขย่าเป็นเวลา 30 นาที ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.20(F) จากรูปจะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อปริมาตรสารละลายตัวอย่างเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการคืนกลับจะลดลง เป็นผลเนื่องมาจากการที่ปริมาตรสารละลายตัวอย่างมากขึ้นทำให้จำนวนโมลของสารประกอบ PAHs เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่ปริมาณวัสดุดูดซับคงเดิม ดังนั้นจึงส่งผลให้ความจุของวัสดุดูดซับไม่เพียงพอที่จะใช้ในการสกัดสารประกอบ PAHs อีกทั้งการที่มีปริมาตรสารละลายตัวอย่างมากอาจทำให้วัสดุดูดซับไม่สามารถกระจายตัวในสารละลายได้อย่างทั่วถึง ทำให้มีประสิทธิภาพในการสกัดต่ำ ดังนั้นในงานนี้จึงเลือกใช้ปริมาตรสารละลายตัวอย่างที่ 10 มิลลิลิตร เป็นปริมาตรที่เหมาะสมในการทดลอง



รูปที่ 4.20 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของวัสดุดูดซับ (A) ปริมาณตัวดูดซับ, (B) ผลของเวลาการดูดซับ, (C) ผลของเวลาการคายซับ, (D) ชนิดสารละลายสำหรับการคายซับ, (E) ปริมาตรของสารละลายคายซับ และ (F) ปริมาตรตัวอย่าง: กำหนดให้ \blacksquare = Acenaphthene ($C_{12}H_{10}$), \blacksquare = Phenanthrene ($C_{14}H_{10}$), \blacksquare = Fluoranthene ($C_{16}H_{10}$) and \blacksquare = Pyrene ($C_{16}H_{10}$).

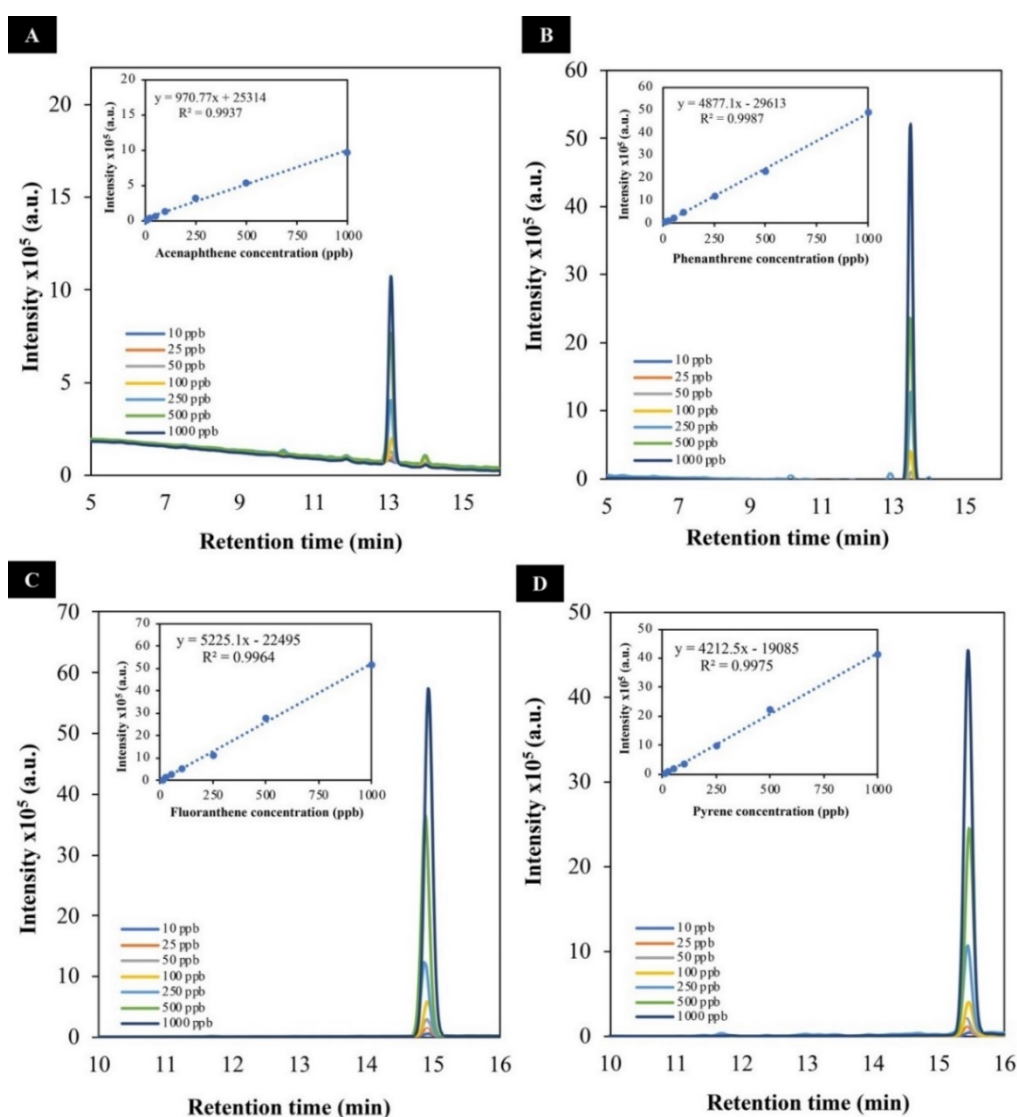
จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดสารประกอบพอลิไซคลิดอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ อนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทเป็นวัสดุดูดซับ สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการสกัดได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับและคายซับของ $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$.

ตัวแปรที่ศึกษา	สภาวะที่เหมาะสม
ปริมาณตัวดูดซับ	10 มิลลิกรัม
เวลาที่ใช้สำหรับคายซับสารวิเคราะห์	30 นาที
เวลาที่ใช้สำหรับการดูดซับสารวิเคราะห์	10 นาที
ชนิดของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ	Acetonitrile
ปริมาตรของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ	5 มิลลิลิตร
ปริมาตรของตัวอย่าง	10 มิลลิลิตร

4.5 การศึกษาคุณลักษณะเด่นของวัสดุดูดซับ อนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอ ปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ในการสกัดสารประกอบโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

หลังจากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง ส่วนนี้ได้ทำการศึกษาคุณลักษณะเด่นของการใช้ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PANI-PSS/PAMAM-QGO เป็นวัสดุดูดซับสำหรับการสกัดด้วยวิธี MSPE ในการสกัดสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างน้ำ โดยตัวแปรที่ศึกษามีดังนี้ คือ ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity) ความไวในการวิเคราะห์ (Sensitivity) ความเที่ยง (Precision) ประสิทธิภาพของตัวดูดซับ (Enrichment Factors (EFs)) ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limits Of Detection (LOD)) ประสิทธิภาพในการคืนกลับ (Extraction Recoveries (ER%)) และ ความจำเพาะของวัสดุดูดซับ



รูปที่ 4.21 โครมาโตแกรม และ กราฟมาตรฐาน ของ (A) Acenaphthene ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$), (B) Phenanthrene ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), (C) Fluoranthene ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) And (D) Pyrene ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$).

จากการทดลองภายใต้การใช้สภาวะที่เหมาะสม และทำการวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบ PAHs ที่สกัดได้ โดยใช้เครื่อง HPLC-FD ได้ผลดังรูปที่ 4.21 แสดงโคมาโทแกรมและกราฟมาตรฐานของสารประกอบ PAHs ทั้ง 4 ชนิด คือ Fluoranthene ($C_{16}H_{10}$), Acenaphthene ($C_{12}H_{10}$), Phenanthrene ($C_{14}H_{10}$) และ Pyrene ($C_{16}H_{10}$) จากการทดลองพบว่า วัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นมานี้ เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการสกัด สารประกอบ PAHs แต่ละชนิด ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงตั้งแต่ความเข้มข้น 10 ถึง 1000 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) อยู่ในช่วง 0.994 - 0.998 ซึ่งแสดงถึงความเป็นเส้นตรงที่ดี

ในการประเมินประสิทธิภาพในการดูดซับของ $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ สามารถประเมินได้จากค่า Enrichment factors (EFs) ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 4.3

$$\text{Enrichment factors (EFs)} = (V_s/V_e) \times \% R \quad (4.3)$$

โดย V_s คือ ปริมาณน้ำตัวอย่าง = 10 mL

V_e คือ ปริมาณของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ = 5 mL

%R คือ ค่าร้อยละการคืนกลับ

จากสมการจะเห็นว่า ค่า EFs สูงสุดของวัสดุดูดซับอยู่ที่ 200 ดังนั้นหากค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียง 200 มากเท่าไร แสดงถึงวัสดุที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพในการดูดซับมากขึ้นเท่านั้น โดยจากคำนวณในงานวิจัยนี้พบว่า $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ ที่สังเคราะห์ขึ้นมานี้ให้ค่า EFs สำหรับ Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene เท่ากับ 195.22, 193.84, 185.55 และ 193.38 ตามลำดับ และจากการคำนวณหาค่าร้อยละการคืนกลับของการสกัด Extraction Recoveries (ER%) ตามสมการที่ 3.4 พบว่าอยู่ในช่วง 93.6-98.3% จากผลการคำนวณทั้งสองตัวแปร แสดงเห็นว่าวัสดุดูดซับนี้มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดี มีความถูกต้อง และมีการสูญเสียตัวอย่างบนวัสดุดูดซับเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สำหรับการคำนวณหาขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) ตามสมการที่ 3.1 พบว่าค่า LOD สำหรับ Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene อยู่ที่ 4.25, 4.94, 2.33 และ 1.87 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้ในการคำนวณหาความจุจำเพาะของ $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ (Q_3) ซึ่งคำนวณจากสมการที่ 3.5 ได้ค่า Q_3 สำหรับการสกัด Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene เท่ากับ 91.0905, 97.2564, 99.3337 และ 88.5112 นาโนกรัมต่อมิลลิกรัมตัวดูดซับ ตามลำดับ จากการศึกษาทั้งหมด คุณลักษณะเด่นของวัสดุดูดซับสรุปได้ดังตารางที่ 4.3

จากการพัฒนาวัสดุดูดซับ $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ สำหรับการสกัดสารประกอบ PAHs ด้วยวิธีการ MSPE ได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการวิเคราะห์กับงานวิจัยอื่นๆ ดังตารางที่ 4.4 พบว่างานวิจัยนี้มีจุดเด่นในเรื่องการใช้ปริมาณวัสดุดูดซับน้อย เวลาในการดูดซับเร็ว มีช่วงความเป็นเส้นตรงที่กว้าง และมีความถูกต้องที่ยอมรับได้

ตารางที่ 4.3 คุณสมบัติของวัสดุดูดซับ Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO ในการสกัดสารประกอบ PAHs

Analyte	Linear equation	R ²	Linearity range (ng mL ⁻¹)	LOD ^a (ng mL ⁻¹)	ER ^b (%)	EFs ^c	RSD (%) (n=4)
Acenaphthene	y = 970.77x + 25314	0.9937	10-1000	4.25	98.31	195.215	0.30
Phenanthrene	y = 4877.1x - 29613	0.9987	10-1000	4.94	93.63	193.84	2.10
Fluoranthene	y = 5225.1x - 22495	0.9964	10-1000	2.33	94.96	185.55	0.34
Pyrene	y = 4212.5x - 19085	0.9975	10-1000	1.87	96.51	193.383	3.32

a = ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด Limits of detection (LOD)

b = ประสิทธิภาพในการคืนกลับ Extraction recoveries (ER%)

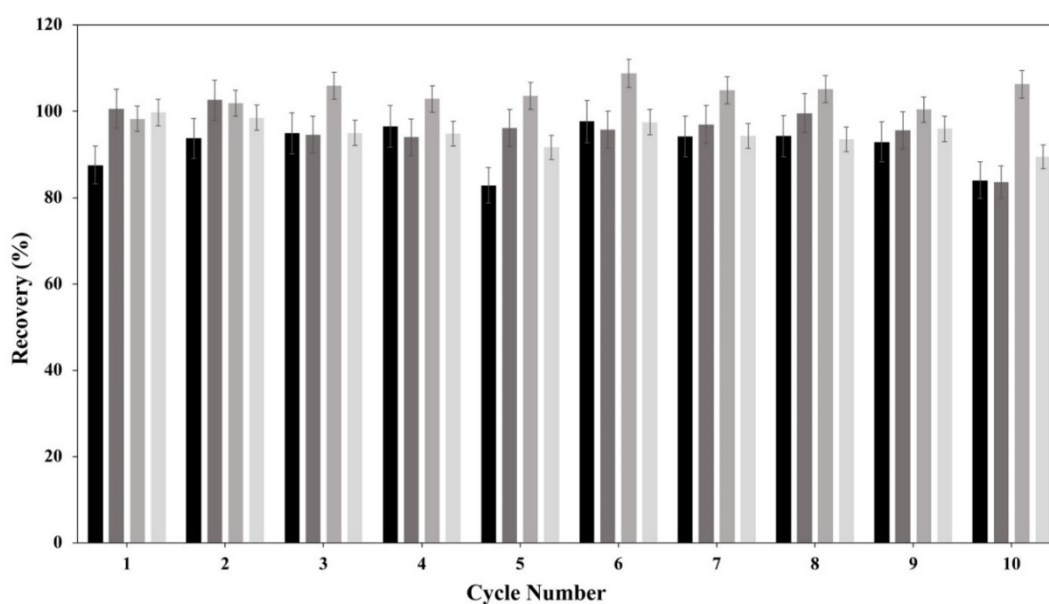
c = ประสิทธิภาพในการดูดซับ Enrichment factor (EFs)





ตารางที่ 4.4 ตารางเปรียบเทียบวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นเทียบกับงานวิจัยต่างๆ

Sorbent	Detection system	Analyte	Sample volume (mL)	Absorbent dosage (mg)	Adsorption time (min)	Linearity range (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	LOD (ng mL ⁻¹)	Ref.
Niacin@Co-MOF	GC-MS Detector	Pasteurized milk	5	25	3	0.078-200	88-104	0.038-0.078	[36]
Nickel Foam@SiO ₂ @Graphene	GC-MS Detector	Chinese herbal samples	10	120	2	20-2000	75.5-118.4	0.98-13.34	[37]
Fe ₃ O ₄ @MIL-100 (Fe)	HPLC-FL Detector	Well, pond and river water	20	10	10	10-200	81.4-126.9	0.032-2.100	[38]
Fe ₃ O ₄ @GO	HPLC-UV Detector	Environment water	50	40	10	0.5-100	76.8-103.2	0.09-0.19	[6]
Spent Tea Leaves	GC-FID Detector	Water and food samples	5	5	12	50-1000	88.0-114.4	2.98-55.96	[39]
Fe ₃ O ₄ @HKUST-1	UHPLC-FL Detector	Waters and fruit tea samples	20	25	5	0.01-0.75	75-94	0.8-12	[40]
Fe ₃ O ₄ @Polymeric nanoparticles	UHPLC-UV-DAD Detector	Environment water	10	10	15	7.6-1522	81.6-98.5	1.92-13.6	[41]
Fe ₃ O ₄ @Carbon	HPLC-FL Detector	Environment water	1000	50	120	0.01-1	76-110	0.2-0.6	[42]
Fe ₃ O ₄ @PANI-PSS/PAMAM-QGO	HPLC-FL Detector	Environment water	10	10	10	10-1000	81.2-106.2	1.87-4.94	This work

4.6 การศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของอนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท

ในการศึกษาความสามารถของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ ในการนำกลับมาใช้ซ้ำ ทำโดยนำวัสดุดูดซับที่ใช้แล้วมาทำให้แห้งภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน และนำกลับมาใช้เป็นวัสดุดูดซับในการสกัดใหม่ ซึ่งได้ทำการศึกษาการใช้ซ้ำทั้งหมด 10 ครั้ง ได้ผลดังรูปที่ 4.22 จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยที่กระบวนการดูดซับและการคายซับนั้นไม่ทำให้โครงสร้างหรือคุณสมบัติของวัสดุดูดซับเสียหายไป และยังคงให้ค่าร้อยละการคืนกลับที่สูง มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) น้อยกว่า 5.35% จึงสรุปได้ว่าวัสดุดูดซับดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ ที่พัฒนาขึ้นนี้มีความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำได้ถึง 10 ครั้ง เป็นอย่างน้อย



รูปที่ 4.22 การนำกลับมาใช้ใหม่ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ สำหรับการดูดซับ PAHs: โดยกำหนดให้  = Acenaphthene (C₁₂H₁₀),  = Phenanthrene (C₁₄H₁₀),  = Fluoranthene (C₁₆H₁₀) and  = Pyrene (C₁₆H₁₀)

4.7 การประยุกต์ใช้วัสดุดูดซับในการสกัดสารประกอบ PAHs ในแหล่งน้ำตัวอย่าง

งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้วัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ ที่พัฒนาขึ้น ในการสกัดสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างแหล่งน้ำ ทั้งหมด 4 ประเภท ได้แก่ แหล่งน้ำธรรมชาติ น้ำเสียจากครัวเรือน น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม และแหล่งน้ำที่ใช้ในการคมนาคม และทำการวิเคราะห์หาความเข้มข้นด้วยเครื่อง HPLC-FD ได้ผลดังตารางที่ 4.4 จากการทดลองพบว่าตัวอย่างจริงไม่พบการปนเปื้อนของสารประกอบ PAHs และเมื่อทำการเติมสารละลายมาตรฐานสารประกอบ PAHs ชนิดต่างๆ ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน พบว่าได้ค่าร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วง 81.2–106.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุดูดซับที่พัฒนาขึ้น สามารถประยุกต์ใช้ในการสกัดเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณการปนเปื้อนของสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างจริงได้

ตารางที่ 4.5 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับในน้ำตัวอย่าง

Analyte	แหล่งน้ำธรรมชาติ			แหล่งน้ำที่ใช้ในการคมนาคม			น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม			น้ำเสียจากครัวเรือน		
	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)
Acenaphthene	0	ND ^a	-	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-
	100	94.9 ± 2.6	95.5	100	99.7 ± 1.0	99.7	100	98.6 ± 0.1	98.7	100	91.1 ± 0.6	91.9
	250	221 ± 1.5	88.4	250	209.6 ± 0.6	83.7	250	226.1 ± 0.3	90.3	250	245.1 ± 1.6	98.0
Phenanthrene	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-
	100	108.2 ± 0.7	106.4	100	87.1 ± 0.1	90.0	100	97.3 ± 2.3	97.9	100	102.1 ± 0.4	102.1
	250	201.8 ± 0.9	81.2	250	265.5 ± 0.6	106.2	250	264.6 ± 0.4	105.7	250	243.1 ± 0.9	97.3
Fluoranthene	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-
	100	99.1 ± 0.3	99.1	100	90.5 ± 0.3	91.7	100	92.3 ± 1.2	93.3	100	99.3 ± 1.0	99.4
	250	88.2 ± 0.1	88.2	250	237.7 ± 1.1	94.9	250	233.5 ± 0.2	93.1	250	217.2 ± 1.7	86.4
Pyrene	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-	0	ND	-
	100	94.6 ± 2.4	95.7	100	101 ± 0.8	101.4	100	87.1 ± 0.1	89.8	100	88.5 ± 0.1	90.9
	250	236.6 ± 1.5	94.6	250	242 ± 0.1	97.1	250	221.1 ± 0.1	88.4	250	246.8 ± 1.5	98.7

^a ND = Not detected

4.8 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ

การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับเพื่อศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของสารประกอบ PAHs บนวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ นำข้อมูลจากการศึกษาการสร้างกราฟมาตรฐานมาสร้างสมการหาพฤติกรรมการดูดซับ โดยใช้สมการไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) และไอโซเทอมแบบฟรุนดิช (Freundlich isotherm) ซึ่งศึกษาที่ ความเข้มข้น 10-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับ Phenanthrene, Pyrene และ 25-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร สำหรับ Acenaphthene, Fluoranthene

ไอโซเทอมแลงเมียร์ สมมติฐานกล่าวไว้ว่า วัสดุมีพื้นที่ผิวในการดูดซับจำกัด แต่ละตำแหน่ง จะดูดซับโมเลกุลของสารดูดซับได้เพียง 1 โมเลกุลหรือเรียกว่าการจัดเรียงตัวเป็นชั้นเดียว (Monolayer) ซึ่งเป็นไปตามสมการ ที่ (4.4)

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.4)$$

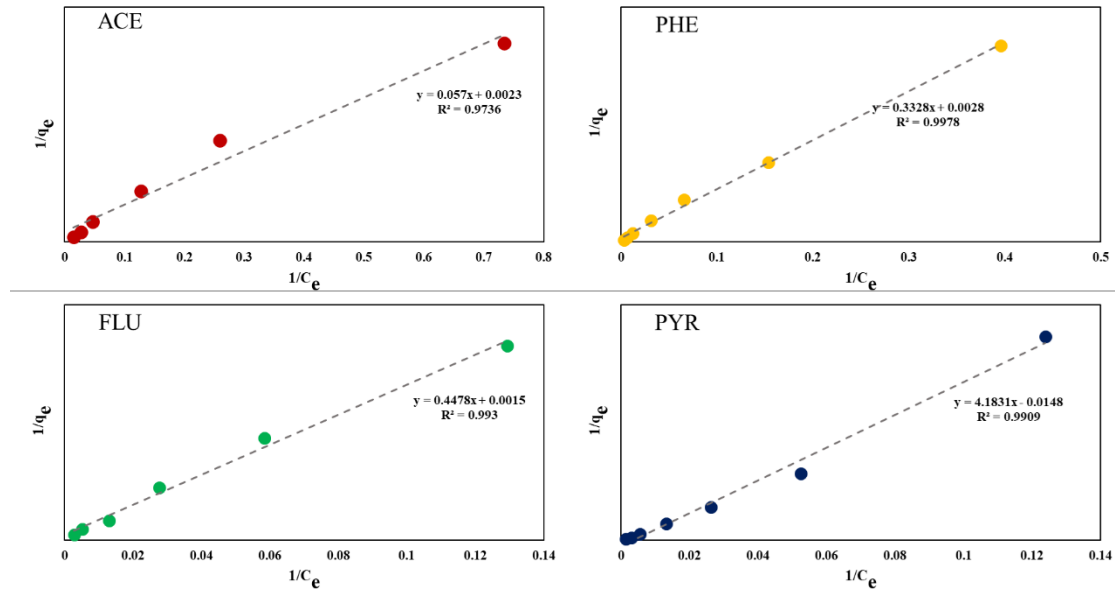
โดย q_{\max} แสดงถึงปริมาณการดูดซับของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับแบบชั้นเดียวสูงสุด และค่า K_L คือค่าคงที่ของแลงเมียร์ จากสมการที่ [4.4] สามารถจัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้โดยใช้สมการที่ (4.5) หรือสมการที่ (4.6)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (4.5)$$

หรือ

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (4.6)$$

จากการทดลองนำสมการที่ 4.6 มาสร้างกราฟเส้นตรงระหว่าง $\frac{1}{q_e}$ และ $\frac{1}{C_e}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชันเท่ากับ $\frac{1}{q_{\max} K_L}$ และจุดตัดในแกนแนวตั้งเท่ากับ $\frac{1}{q_{\max}}$ จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ได้ดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงก์เมียร์ ในการดูดซับสารประกอบ PAHs ด้วยตัวดูดซับ $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$

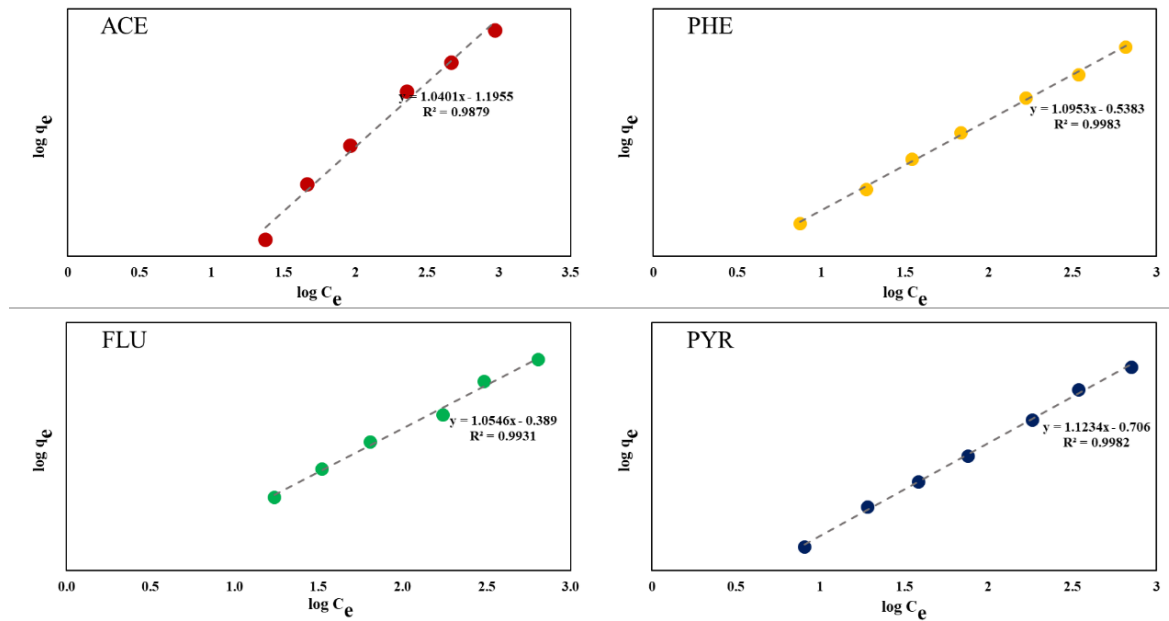
ไอโซเทอมฟรอนดิช โดยสมมติฐานกล่าวไว้ว่า โมเลกุลของตัวดูดซับอาจเกาะติดได้มากกว่า 1 ชั้น (Multilayer) บนพื้นผิวของวัสดุดูดซับ เนื่องจากผิวของวัสดุดูดซับมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สามารถศึกษาได้ดังสมการที่ (4.7)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

ค่าคงที่ K_f คือค่าคงที่ของการดูดซับ มีความสัมพันธ์กับพลังงานพันธะ และ n เป็นค่าคงที่จะแสดงถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับด้วยกันเอง ถ้า n น้อยกว่า 1 แสดงว่ามีแรงผลักระหว่างโมเลกุลดูดซับด้วยกันเอง ถ้า n เข้าใกล้ 0 แสดงว่าพื้นผิวของตัวดูดซับมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันสูง ค่าคงที่ของไอโซเทอมฟรอนดิชสามารถหาได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $\log q$ และ $\log C_e$ ดังสมการที่ (4.8)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.8)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log q$ และ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ หาก $1/n$ มีค่าเท่ากับ 1 บ่งบอกได้ถึงไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง $1/n$ น้อยกว่า 1 บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับจะต่ำในทุกค่าของความเข้มข้น หรือสรุปได้ว่ามีปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับปริมาณที่จำกัด และเมื่อ $1/n$ มากกว่า 1 บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับจะดูดซับได้มาก (หลายชั้น) หรือมีการเปลี่ยนแปลงบนตัวดูดซับ ทำให้จุสสารที่ต้องดูดซับได้มากขึ้น จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนดิชได้ดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 กราฟแสดงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนดิชในการดูดซับสารประกอบ PAHs ด้วยตัวดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$

จากกราฟการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับสารประกอบ PAHs บนวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ โดยศึกษาจากสมการของแลงเมียร์และฟรอนดิช และพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ของสมการที่ได้จากกราฟเส้นตรง จากผลการทดลอง จากรูปที่ 4.23 แสดงถึงไอโซเทอมการดูดซับของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบแลงเมียร์ และรูปที่ 4.24 แสดงถึงแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับแบบฟรอนดิช พบว่าพฤติกรรมของการดูดซับของสารประกอบ PAHs บนวัสดุดูดซับ $\text{Fe}_3\text{O}_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ สอดคล้องกับแบบจำลองการดูดซับของฟรอนดิช เนื่องจากให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่เข้าใกล้ 1 มากกว่า แบบจำลองการดูดซับแลงเมียร์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า พฤติกรรมของการดูดซับสารประกอบ PAHs บนวัสดุดูดซับสามารถดูดซับได้มากกว่า 1 ชั้น (Multilayer) กล่าวคือโมเลกุลมีการซ้อนทับกันได้มากกว่า 1 ชั้น ลักษณะบนพื้นผิวมีความหนาไม่เท่ากัน จากนั้นได้มีการศึกษาตัวแปรเพิ่มเติมคือ $1/n$ ซึ่งพบว่า $1/n$ มีค่ามากกว่า 1 จึงสรุปได้ว่า พื้นผิวในการดูดซับถูกจำกัดหรือมีพื้นที่ผิวที่มาก โดยพารามิเตอร์ของแบบจำลองไอโซเทอมทั้งสองแบบสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.6 พารามิเตอร์ของแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับ PAHs ด้วยวัสดุ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$

sample	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_{max} (ng/mg)	K_L (mL/ μg)	R^2	K_f ((ng/mg)/(ng/mL) $^{1/n_F}$)	1/n	R^2
Acenaphthene	17.5439	24.7826	0.9736	15.6856	1.0401	0.9879
Phenanthrene	3.0048	118.8571	0.9978	3.4538	1.0953	0.9983
Fluoranthene	2.2331	298.5333	0.9930	2.4491	1.0546	0.9931
Pyrene	4.2211	62.3421	0.9909	5.0816	1.1234	0.9982

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยครั้งนี้ประสบความสำเร็จสำหรับการสังเคราะห์วัสดุดูดซับอนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท สำหรับประยุกต์ใช้ในการสกัดสารแบบการสกัดด้วยเฟสของแข็งร่วมกับแม่เหล็ก สำหรับการสกัดสารประกอบ PAHs ในสิ่งแวดล้อมทางน้ำ วัสดุดูดซับนาโนแม่เหล็กที่สังเคราะห์ขึ้นใช้วิธีการการสังเคราะห์ที่ง่ายที่โดยใช้เทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ควบคู่กับ Ultrasonic assisted co-precipitation method

1. PANI-PSS สังเคราะห์ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค โดยมี PSS เป็นสารเหนียวนำให้พอลิอะนิลีนสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี ซึ่งความเข้มข้นที่ 10 mM PSS เหนียวนำให้ PANI 10 mM เกิดการกระจายตัวในน้ำได้ การเหนียวนำให้เกิดการกระจายตัวในน้ำได้ดีเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างประจุบวกของ $-NH_3^+$ ภายในโครงสร้างพอลิอะนิลีน และประจุลบของ $-SO_4^{2-}$ ภายในโครงสร้าง PSS โดย PANI-PSS ที่สังเคราะห์ได้ให้ค่าการแตกตัว (pKa) เฉลี่ยที่ 8.4935

2. QGO สังเคราะห์จาก GO ภายใต้ปฏิกิริยา Acid-Oxidation โดยอาศัยคลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ สภาวะที่เหมาะสมใช้ความอัตราส่วนความเข้มข้นของ กรดไนตริก: กรดซัลฟิวริก: ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ 1:4:1.63 M ใช้เวลา 10 นาที กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 450 วัตต์ ผลการทดลองพบการลดลงของขนาดกราฟีนออกไซด์ได้จาก 2017.73 นาโนเมตร ได้เป็น 6.18 นาโนเมตร

3. แม่เหล็กนาโน (Fe_3O_4) สังเคราะห์โดยวิธี Co-precipitation ระหว่างเกลือของเหล็ก Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในสภาวะเบส NaOH โดยจะทำการสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการออกซิไดซ์ของ Fe_3O_4 ไปเป็น Fe_2O_3 พบค่าความเป็นแม่เหล็กเท่ากับ $103.430 \text{ emu g}^{-1}$

4. วัสดุแต่งประกอบ $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ สามารถสังเคราะห์ได้ภายใต้การควบคุมปฏิกิริยาการสังเคราะห์ (i) PANI-PSS/PAMAM ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตย์, (ii) PANI-PSS/PAMAM-QGO ด้วยเทคนิค Layer-by-Layer deposition technique ภายใต้การเกิดอันตรกิริยาแรง H-bonding, และ (iii) $Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$ ด้วยวิธี Ultrasonic assisted co-precipitation method

อนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$) ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับแบบ MSPE สำหรับการดูดซับสารประกอบ PAHs โดยอาศัยอันตรกิริยาแบบ $\pi-\pi$ ระหว่างวัสดุดูดซับและสารประกอบ PAHs จำพวก Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene โดยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมของวัสดุดูดซับในการดูดซับสารประกอบ PAHs คือ ปริมาณตัวดูดซับน้อยถึง 10 มิลลิกรัม ปริมาตรตัวอย่างในการวิเคราะห์ 10 มิลลิลิตร เวลาในการดูดซับ 10 นาที เวลาในการคายซับ 30 นาที สารที่ใช้สำหรับการชะตัวอย่าง

ออกจากตัวดูดซับคือ Acetonitrile ใช้เพียง 5 มิลลิลิตร พบค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) มีค่าเท่ากับ 4.25, 4.94, 2.33 และ 1.87 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร Acenaphthene, Phenanthrene, Fluoranthene และ Pyrene ตามลำดับ ในขณะที่ค่า RSD ต่ำกว่า 2.6 %, และให้ค่าการคืนกลับเท่ากับสำหรับตัวอย่างน้ำเท่ากับ 81.2–106.2% ที่สำคัญมีการศึกษาพฤติกรรมดูดซับดูดซับนาโนแม่เหล็กพบว่าวัสดุดูดซับมีพฤติกรรมดูดซับตามแบบจำลองของฟรุนดิช ซึ่งมีค่า $1/n$ มากกว่า 1 แสดงถึงความสามารถในการดูดซับสารประกอบ PAHs บนพื้นผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอทแบบหลายชั้น ซึ่งแสดงถึงวัสดุดูดซับมีประสิทธิภาพสูงในการดูดซับสารประกอบ PAHs มากไปกว่านั้นในงานวิจัยนี้ยังพบว่าวัสดุดูดซับแม่เหล็กสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 10 ครั้ง ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าภายใต้กรรมวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนพอลิอะนิลีนผสมพอลิอะมิโดเอมีนเดนไดเมอปรับปรุงพื้นผิวด้วยกราฟีนออกไซด์ควอนตัมดอท ($Fe_3O_4@PANI-PSS/PAMAM-QGO$) วัสดุดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการสกัดตัวอย่างของสารประกอบ PAHs ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมทางน้ำได้เป็นอย่างดี

อ้างอิง

1. Bojes, H.K., et al., *Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas*. Regul Toxicol Pharmacol, 2007. 47(3): p. 288-95.
2. Wang, C., et al., *Quantitation of ultra-trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons isomers in water by online solid-phase extraction coupled-liquid chromatography-mass spectrometry*. J Chromatogr A, 2021. 1635: p. 461738.
3. Wang, H., et al., *Determination of quinolones in environmental water and fish by magnetic metal organic frameworks based magnetic solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. J Chromatogr A, 2021. 1651: p. 462286.
4. Sun, M., et al., *Graphene oxide-functionalized mesoporous silica for online in-tube solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from honey and detection by high performance liquid chromatography-diode array detector*. Microchemical Journal, 2021. 166.
5. Yamamoto, Y., et al., *Biomonitoring method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in hair by online in-tube solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography and fluorescence detection*. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2015. 1000: p. 187-91.
6. Han, Q., et al., *Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples*. Talanta, 2012. 101: p. 388-95.
7. Tong, Y., et al., *Graphene oxide modified magnetic polyamidoamide dendrimers based magnetic solid phase extraction for sensitive measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Chemosphere, 2022. 296: p. 134009.
8. Manousi, N., et al., *Ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples with a magnetic polyaniline modified graphene oxide nanocomposite*. J Chromatogr A, 2021. 1645: p. 462104.

9. Hussain, K., et al., *Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment*. Handbook of environmental materials management, 2018: p. 1-35.
10. Hong, W.-J., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016. 128: p. 11-20.
11. Li, Q., et al., *Multiple land-use fugacity model to assess the transport and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban areas*. Urban Climate, 2022. 45.
12. Khiadani, M., et al., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in eight brands of black tea which are used more in Iran*. International Journal of Environmental Health Engineering, 2013. 2(1): p. 40.
13. Ekere, N.R., et al., *Levels and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and fish of Rivers Niger and Benue confluence Lokoja, Nigeria*. J Environ Health Sci Eng, 2019. 17(1): p. 383-392.
14. Ba-Abbad, M.M., et al., *Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles with Different Shapes Through a Co-Precipitation Method and Their Application*. Jom, 2022. 74(9): p. 3531-3539.
15. Gul, S., et al., *A Comprehensive Review of Magnetic Nanomaterials Modern Day Theranostics*. Frontiers in Materials, 2019. 6.
16. Glasgow, W., et al., *Continuous synthesis of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles via thermal decomposition*. Particuology, 2016. 26: p. 47-53.
17. Shaker, S., et al., *Preparation and characterization of magnetite nanoparticles by sol-gel method for water treatment*. International journal of innovative research in science, engineering and technology, 2013. 2(7): p. 2969-2973.
18. Li, L.L., et al., *A Facile Microwave Avenue to Electrochemiluminescent Two-Color Graphene Quantum Dots*. Advanced Functional Materials, 2012. 22(14): p. 2971-2979.
19. Zhang, S., et al., *High-Performance Supercapacitor of Graphene Quantum Dots with Uniform Sizes*. ACS Appl Mater Interfaces, 2018. 10(15): p. 12983-12991.
20. Xie, F., et al., *A fluorescence labelling and switchable nanosensor based on nitrogen-doped graphene quantum dots*. Bulletin of Materials Science, 2022. 45(1).
21. Zhang, M., et al., *Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor*. Electrochimica Acta, 2021. 376.
22. de Barros, R.A., et al., *Photo-induced polymerization of polyaniline*. Materials Characterization, 2003. 50(2-3): p. 131-134.

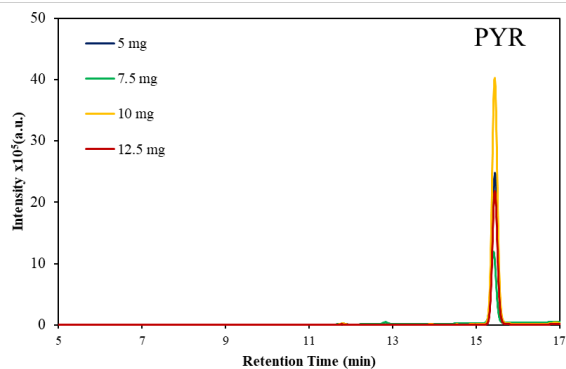
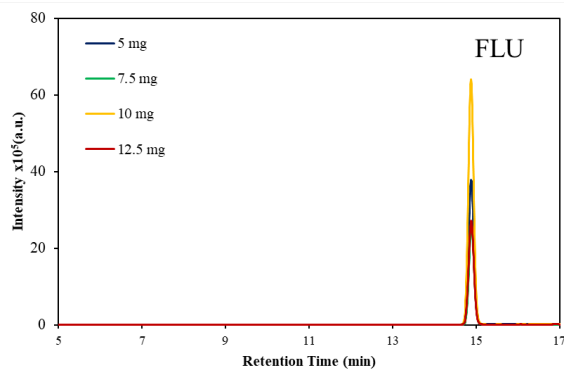
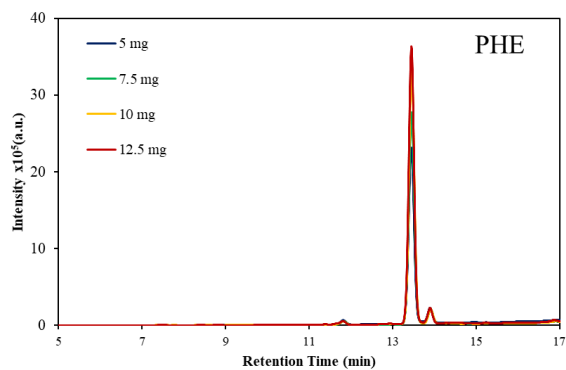
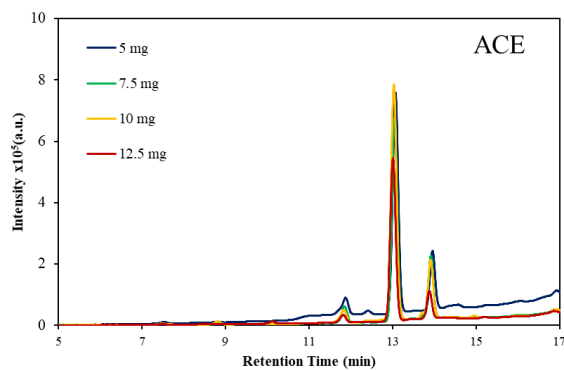
23. Detsri, E., et al., *Interfacial polymerization of polyaniline and its layer-by-layer assembly into polyelectrolytes multilayer thin films*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 128(1): p. 558-565.
24. Devadas, B., et al., *A review on poly (amidoamine) dendrimer encapsulated nanoparticles synthesis and usage in energy conversion and storage applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2021. 444: p. 214062.
25. Klajnert, B., et al., *Dendrimers: properties and applications*. Acta biochimica polonica, 2001. 48(1): p. 199-208.
26. Sadhu, P., et al., *A Review on Poly(amidoamine) Dendrimers: Properties, Synthesis, and Characterization Prospects*. Archives of Pharmacy Practice, 2022. 13(4): p. 1-6.
27. Jiang, H., et al., *Ultrasonic synthesis of magnetic covalent organic frameworks and application magnetic solid phase extraction for rapid adsorption of trace bisphenols in food samples*. Food Chem, 2024. 440: p. 138264.
28. Chai, Z., et al., *Microwave synthesis of amino-functionalized MCM-41 from coal gasification fine slag for efficient bidirectional adsorption of anionic and cationic dyes*. Chemosphere, 2024. 351: p. 141229.
29. Keldibekova, R., et al., *Interpolymer Complexes Based on Cellulose Ethers: Application*. Polymers (Basel), 2023. 15(15).
30. de Sousa, D.V.M., et al., *Layer-by-layer assembly of PDDA/MWCNTs thin films as an efficient strategy for extraction of organic compounds from complex samples*. J Chromatogr A, 2024. 1717: p. 464705.
31. Gawande, S.M., et al., *Adsorption and its isotherm-theory*. International Journal of Engineering Research, 2017. 6(6): p. 312-316.
32. Chiou, C.T., et al., *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*. 2003: John Wiley & Sons.
33. Ghani, M., et al., *Polymethyldopamin@ Fe₃O₄ for Magnetic Solid Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Combined with DES as Desorption Solvent and High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet Detection*. Polycyclic Aromatic Compounds, 2023: p. 1-13.
34. Amiri, A., et al., *Magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using a graphene oxide/ Fe₃O₄@polystyrene nanocomposite*. Mikrochim Acta, 2018. 185(8): p. 393.

35. Manuel, J., et al., *Synthesis and characterization of polyaniline nanofibers as cathode active material for sodium-ion battery*. Journal of Applied Electrochemistry, 2019. 49(5): p. 529-537.
36. Mohebbi, A., et al., *Application of bio-metal-organic framework-based magnetic dispersive solid phase extraction for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from pasteurized milk*. Microchemical Journal, 2023. 193.
37. Fan, J., et al., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese herbal medicines by gas chromatography-mass spectrometry with graphene-functionalized nickel foam*. J Chromatogr A, 2023. 1694: p. 463904.
38. Du, F., et al., *Magnetic metal-organic framework MIL-100(Fe) microspheres for the magnetic solid-phase extraction of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples*. J Sep Sci, 2016. 39(12): p. 2356-64.
39. Atirah Mohd Nazir, N., et al., *Spent tea leaves as an adsorbent for micro-solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from water and food samples prior to GC-FID analysis*. Microchemical Journal, 2020. 159.
40. Rocio-Bautista, P., et al., *A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions*. J Chromatogr A, 2016. 1436: p. 42-50.
41. Cai, Y., et al., *Polydopamine decorated 3D nickel foam for extraction of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons*. J Chromatogr A, 2016. 1478: p. 2-9.
42. Zhang, S., et al., *Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples*. J Chromatogr A, 2010. 1217(29): p. 4757-64.

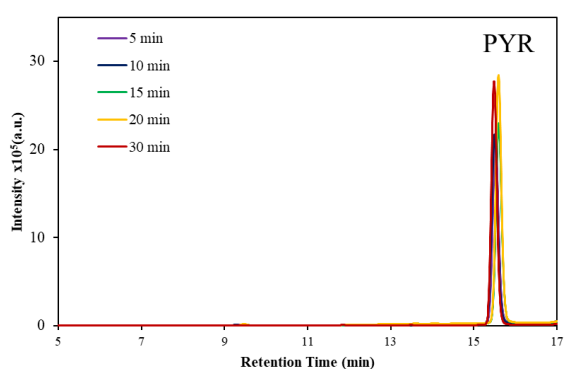
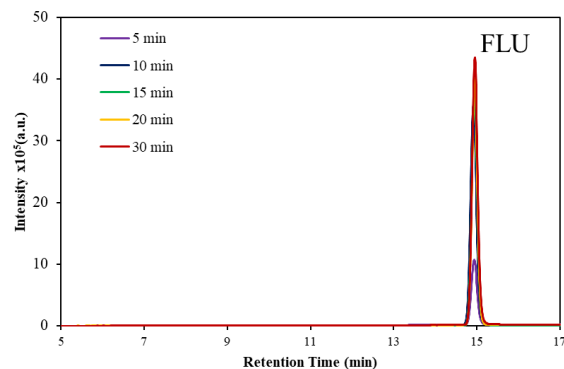
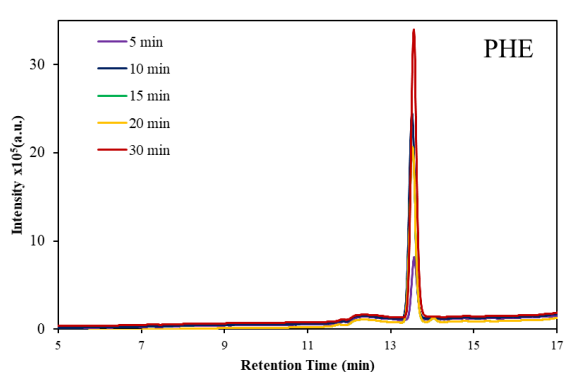
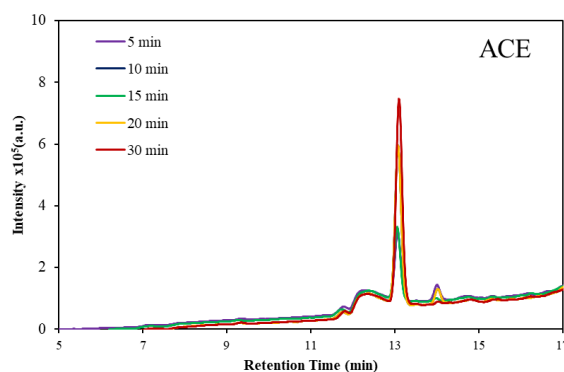
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก โครมาโตแกรม

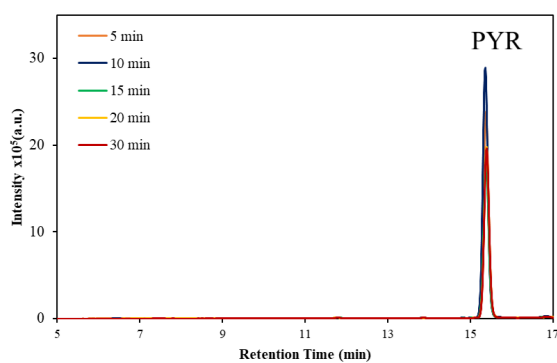
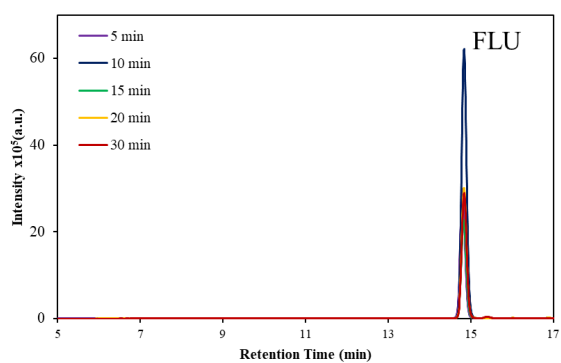
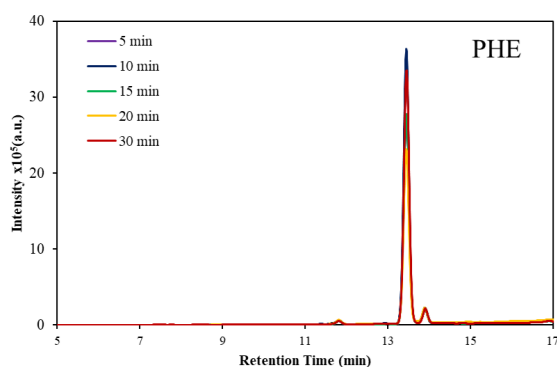
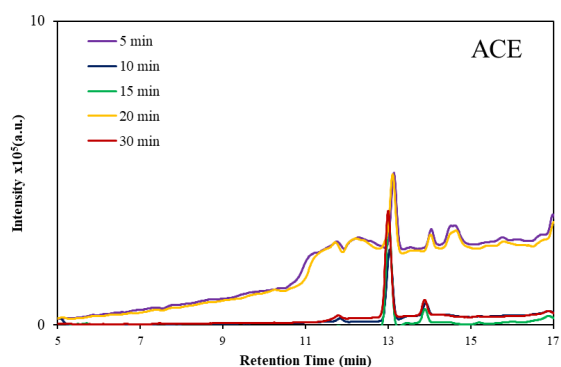
โครมาโตแกรมการศึกษาปริมาณตัวดูดซับที่เหมาะสม



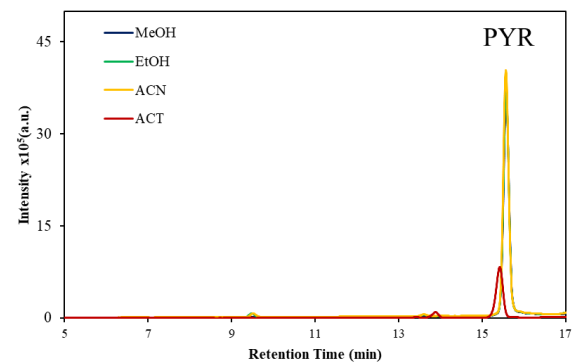
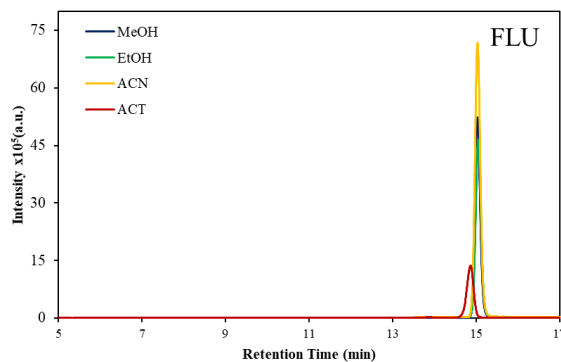
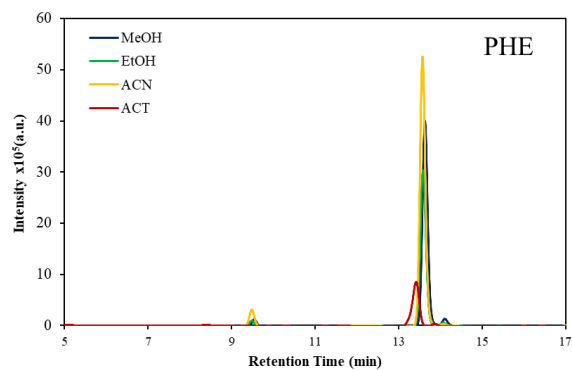
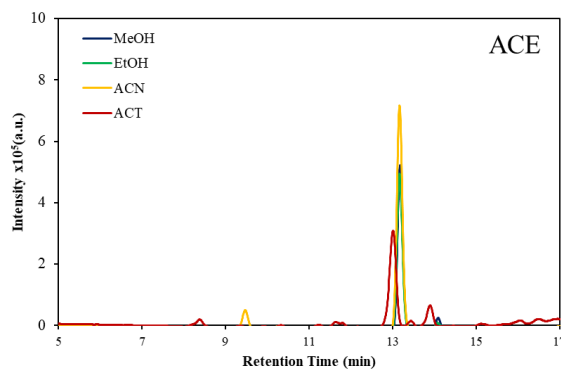
โครมาโตแกรมการศึกษาเวลาที่ใช้สำหรับคายซับสารวิเคราะห์



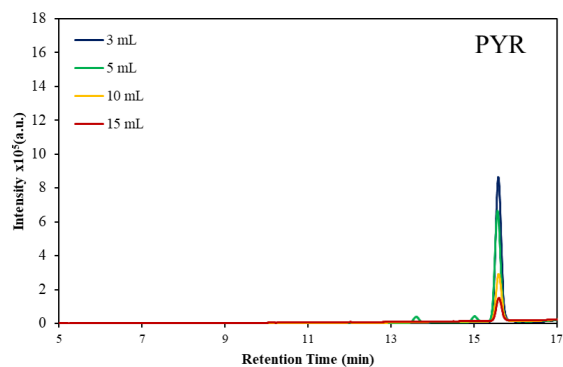
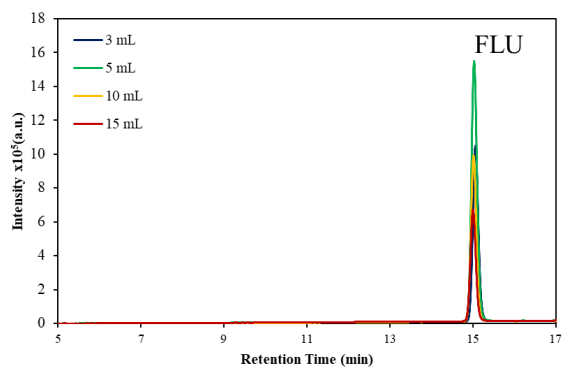
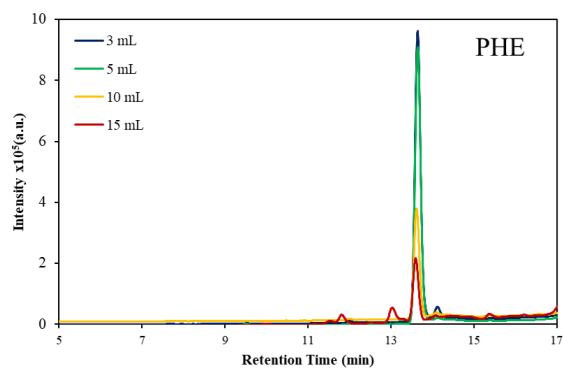
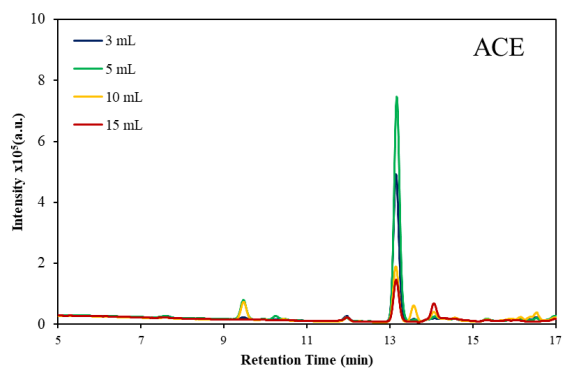
ผลการศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับ



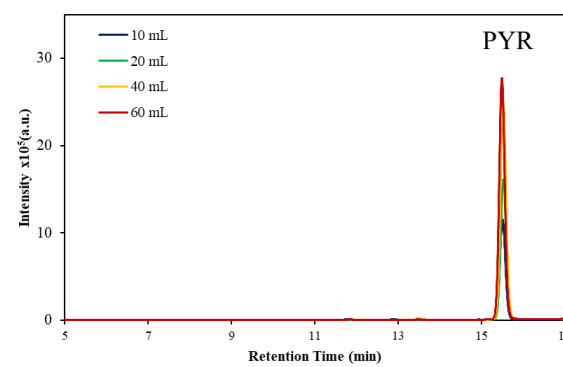
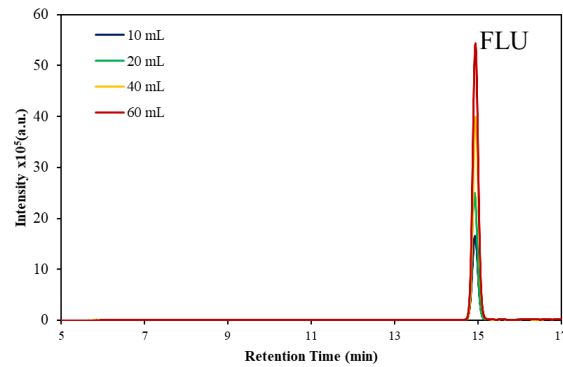
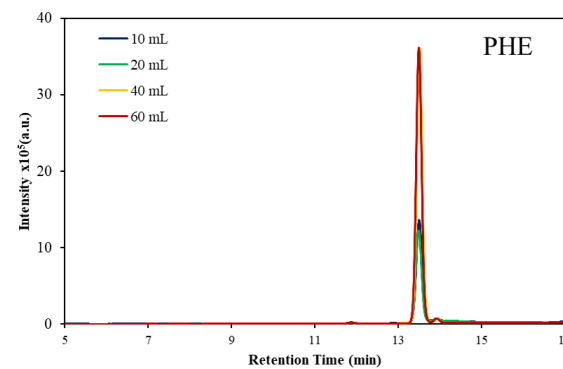
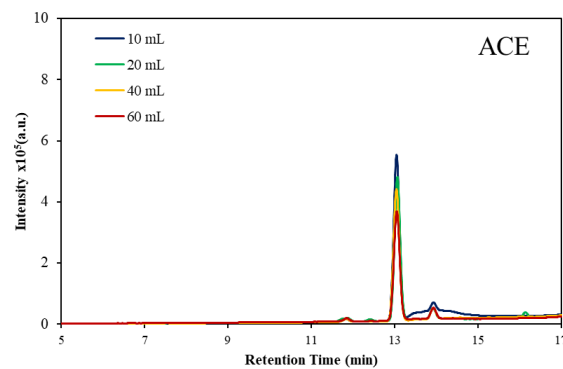
โครมาโตแกรมการศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ

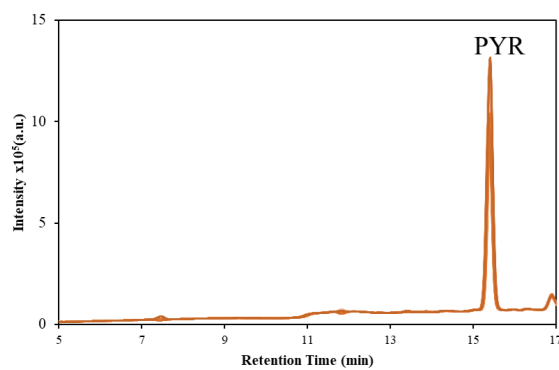
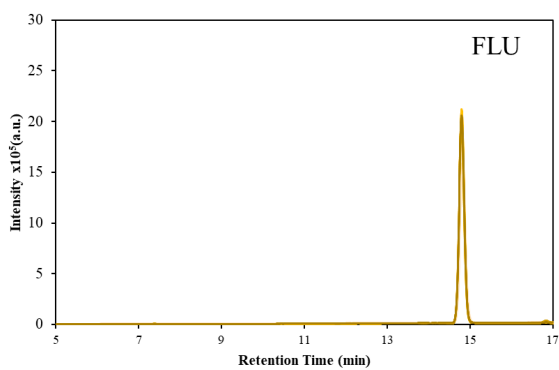
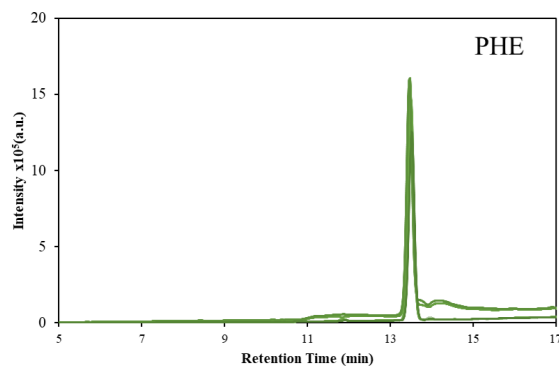
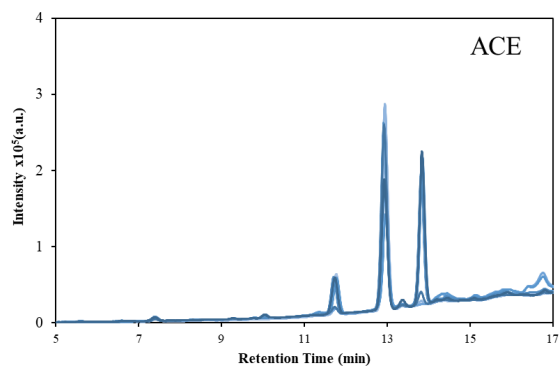


โครมาโตแกรมการศึกษาปริมาณของสารละลายที่ใช้สำหรับการคายซับ



โครมาโตแกรมการศึกษาปริมาณของตัวอย่าง



โครมาโตแกรมการศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI-PSS/PAMAM-QGO}$ 



Facile construction of magnetic solid-phase extraction of polyaniline blend poly(amidoamine) dendrimers modified graphene oxide quantum dots for efficient adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water

Ratchanok Karaket^a, Ekarat Detsri^{a,b,*}, Akkrath Khattiya^a, Pathavuth Monvisade^{a,c}, Arjnarong Mathaweesansum^{a,d,**}

^a Department of Chemistry, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b Integrated Applied Chemistry Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Polymer Synthesis and Functional Materials Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^d Applied Analytical Chemistry Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Polycyclic aromatic hydrocarbons
Graphene oxide quantum
Polyaniline
Poly(amidoamine) dendrimers
Magnetic solid phase extraction

ABSTRACT

An efficient magneto-adsorbent composed of polyaniline blend poly(amidoamine) dendrimers modified graphene oxide quantum dots and magnetic Fe_3O_4 particles (Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO) for magnetic solid phase extraction (MSPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water was synthesized. Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO exhibited exceptional adsorption property for most PAHs analytes. The nanocomposite sorbent demonstrated a ferromagnetic behavior of $17.457 \text{ emu g}^{-1}$, which is adequate for subsequent use in MSPE. Key parameters affecting the processes of adsorption and desorption, including the sorbent amount, vortex adsorption time, vortex extraction time, sample volume, a solvent for desorption and the solvent volume were all examined and optimized. The performance of MSPE using Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO as adsorbent for four PAHs, including fluoranthene, acenaphthene, phenanthrene and pyrene were studied through high performance liquid chromatography equipped with spectrofluorometer. Under the optimal conditions, Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO showed a wide linearity of $10\text{--}1,000 \text{ ng mL}^{-1}$, low detection limit (LOD) ranging from 1.92 to 4.25 ng mL^{-1} and high accuracy (recoveries of $93.6\text{--}96.5 \%$). Enrichment factors up to 185 were achieved. Furthermore, Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO exhibited good recyclability (10 times, RSDs $\leq 5.35\%$), while maintaining its high efficiency in the extraction of PAHs. The proposed method was successfully applied for environmental samples. Recoveries ranging from 81.2 to 106.2% were obtained, indicating a low matrix effect and the robustness of the optimized MSPE method. Based on these features and under the optimal extraction conditions, Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was demonstrated to be a successful tool for the rapid and sensitive extraction of PAHs in the samples.

1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are classified as persistent organic pollutants (POPs) which are composed of multiple fused aromatic rings. These compounds have been formed by a variety of incomplete combustion processes involving carbon-containing fuels

such as fossil fuels, wood, lumber, fats, foliage and tobacco [1]. PAHs enter the environment through terrestrial and aquatic systems such as soil, sediment, oily substances and particulate matter suspended in air [2]. Humans are exposed to PAHs both directly and indirectly including breath, smoke, food and direct skin contact. Worldwide concern about PAHs has increased due to their carcinogenic, mutagenic, disrupting

* Corresponding author: Department of Chemistry and Integrated Applied Chemistry Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

** Corresponding author: Department of Chemistry and Applied Analytical Chemistry Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

E-mail addresses: Ekarat.de@kmitl.ac.th (E. Detsri), Arjnarong.Ma@kmitl.ac.th (A. Mathaweesansum).

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464668>

Received 16 November 2023; Received in revised form 15 January 2024; Accepted 18 January 2024

Available online 22 January 2024

0021-9673/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

their metabolic systems and teratogenic activity [3]. Recognizing their potential harm, the United States Environmental Protection Agency (USEPA) is designated PAHs as priority pollutants [4].

As a result, a reliable and sensitive method for simultaneous determination of PAHs is required. The common methods for PAHs detection including high performance liquid chromatography coupled to diversified analytical detectors such as mass spectrometry (MS) [5], tandem mass spectrometry (MS/MS) [6], diode array (DAD) [6,7], fluorescence (FL) [8], variable wavelength [9] and gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) [3] or tandem mass spectrometry (GC-MS/Ms) [10], have been reported. Residue concentrations of PAHs in various environmental media are typically exceedingly low, rendering them undetectable by conventional analytical instruments and presenting a challenge for direct analysis. Consequently, an efficient sample preparation technique is imperative to overcome these limitations. Magnetic solid-phase extraction (MSPE) has garnered significant attention for its capacity in target analyte enrichment, clean up samples, and improve sensitivity, especially for determining contaminants at trace concentrations in complex samples. Han et al. [11] evaluated graphene oxide nanocomposites magnetic nanoparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. After optimizing the conditions, acceptable recoveries were obtained for the environmental water samples (the range of 76.8–103.2%) with the detection limit in the range of 0.09–0.19 ng mL⁻¹. Tong et al. [9] synthesized MSPE of graphene oxide modified poly(amidoamine) dendrimers (MNP@PAMAM-G2.0@GO) for measuring PAHs in natural water samples. The MNP@PAMAM-G2.0@GO had a saturation magnetization value of 36.50 emu g⁻¹. The method had a high sensitivity for PAHs in water samples, with LODs ranging from 0.11 to 0.9 ng L⁻¹. MNP@PAMAM-G2.0@GO has provided a good material with a wide range of potential applications for enrichment and determination of other PAHs in water. Manousi et al. [3] synthesized polyaniline modified graphene oxide nanocomposite for MSPE (Fe₃O₄@GO-PANI) of PAHs and nitro-PAHs from river, mineral water and tap water samples. The Fe₃O₄@GO-PANI sorbent exhibited high enhancement factors in terms of lower LOD and LOQ and high extraction recoveries. Although numerous research of the synthesis and application of MSPE with GO, PAMAM@GO and GO-PANI have been published, no study has been reported for detecting of PAHs using the incorporation of graphene oxide quantum dots modified polyaniline blend poly(styrene sulfonic acid) bonded poly(amidoamine) dendrimers for MSPE applications.

Recently, the blended polymer with tailored functional moieties has been identified as a suitable material for the PAHs analytes. [12]. Various polymer materials such as polyaniline (PANI) [3], polystyrene [12], poly(amidoamine) [13], polydopamine [14] and poly(4-vinylpyridine) [12] have been used to functionalize magnetic sorbents. Among these, polyaniline (PANI) is an appealing class of conducting polymer with redox conductivity changes, excellent chemical stability, and ease of synthesis. PANI possessing multifunctional groups such as carboxylate (COO⁻), amino (NH₃⁺) and sulfonic (SO₃⁻) groups demonstrates significant potential for the adsorption of PAHs. This is attributed to the provision of multiple types of interactions between the sorbent and analyte, including electrostatic interactions and hydrogen bonding. Furthermore, the substitution of aromatic rings with COO⁻, NH₃⁺, and SO₃⁻ groups enhances the electron density on the ring through the resonance donating effect, facilitating the establishment of π - π interactions with PAHs. Considering the potential modes of interaction between the sorbent and analyte, poly(styrene sulfonic acid) (PSS), poly(amidoamine) dendrimers (PAMAM), and graphene oxide quantum (QGO) emerge as compelling choices. This is because these materials contain multifunctional groups, specifically SO₃⁻, NH₃⁺ and COO⁻, on the aromatic ring, thereby promoting favorable interactions with PAH compounds.

In this work, a magnetic nanocomposite adsorbent was synthesized for the purpose of enriching trace amounts of PAHs through MSPE method. Subsequently, the enriched samples were analyzed using HPLC

coupled with fluorescence detector. A novel structured magnetic nanocomposite, Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO was successfully synthesized in which polyaniline blend poly(styrene sulfonic acid) bonding poly(amidoamine) dendrimers (GO, PAMAM) and graphene oxide quantum dots (QGO). The structural of modified synthesized magnetic nanocomposite adsorbent was characterized by numerous techniques, including UV-visible spectrophotometer, Fourier transform infrared (FT-IR), zeta potential analyzer, X-ray diffractometer (XRD), Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Transmission electron microscope (TEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and vibrating sample magnetometer. To investigate the potential of Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO magnetic nanocomposite sorbent, four PAHs of interest were selected as the model compounds. All the experimental variables influencing the extraction efficiency were optimized. Furthermore, the developed method was applied for detecting PAHs in environmental water samples such as swamp, transport canal, industrial wastewater and domestic wastewater.

2. Material and methods

2.1. Chemicals and reagents

Analytical reagent grade (AR grade) of aniline monomer (C₆H₅NH₂), poly(styrene sulfonic acid) (PSS), chloroform (CHCl₃), hydrogen peroxide (H₂O₂), hydrochloric acid (HCl), graphite, nitric acid (HNO₃), potassium permanganate (KMnO₄), Iron (II) Chloride (FeCl₂), Iron (III) Chloride (FeCl₃·H₂O), ammonia solution 30 % (w/v) (NH₃OH), poly(amidoamine) dendrimers (G0, PAMAM), ammonium persulfate (NH₄)₂S₂O₈ and sulfuric acid (H₂SO₄) were purchased from Sigma-Aldrich, Co., Ltd USA. HPLC grade of PAHs including fluoranthene 98 % (C₁₆H₁₀), acenaphthene 98 % (C₁₂H₁₀), phenanthrene 98 % (C₁₄H₁₀), pyrene 98 % (C₁₆H₁₀), acetonitrile (ACN), methanol (MeOH), acetone (ACT) and ethanol (EtOH) were provided by Sigma-Aldrich, Co., Ltd USA.

The stock standard solutions (500 ng mL⁻¹) were prepared by dissolving of each PAHs in acetonitrile and stored at 4 °C. The mixed working solutions were freshly prepared by diluting the standard solution with acetonitrile and stored in closed container. Ultrapure deionized water (Milli-Q® EQ 7000 ultrapure water system) with a resistivity of 18.2 M Ω ·cm at 25 °C was employed for the preparation of chemical solution. All glassware was immersed in nitric acid 10 % v/v overnight and washed thoroughly with deionized water before being used.

2.2. Instrumentation

UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1800, Kyoto, Japan) with deuterium-discharge (D₂) and tungsten (W₂) lamp was used to acquire absorbance spectrum. Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum was recorded on IRTracer-100 (Shimadzu, Kyoto, Japan) spectrometer between 400 – 4000 cm⁻¹ using a standard KBr disk method. X-ray diffractometer (XRD, Rigaku smartlab, Japan) with CuK α radiation source (λ = 0.15406 nm) in the 2 θ range of 5°–80° was utilized for crystal structure characterization. The micrographs of the as-synthesized materials were recorded on Transmission electron microscope (TEM, JEM-2010 model, JEOL Co., Ltd Japan) and Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4700, US). Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, IXRf systems, EDS2006 550i Analyzer) was used for elemental analysis. The adsorbents charges were investigated using zeta potential analyzer (Zetasizer nano ZS, Malvern, UK). Magnetization measurements were performed on a Lake shore vibrating sample magnetometer (VSM, Lake shore, 7403, USA).

The separation of PAHs was carried out using a Shimadzu RF-20A (HPLC-Prominence LC-20 series, Shimadzu, Kyoto, Japan) system with quaternary pumps capable of pressures as high as 1100 bar using C18 capillary column (4.6 mm \times 150 mm \times 5 μ m particle size, GL Sciences, Japan) with precolumn Pelliguard LC-18 (4.0 cm \times 10 mm \times 5 μ m

particle size). The chromatograph was equipped with SIL-20A(HT) valves with a 5 to 50 μL injection loop and detectors of RF-20A Infinity multichannel fluorescence detector (FD). Data were acquired and processed by LabSolutions software version 5.92. The separation was achieved through gradient elution using acetonitrile (solvent A) and water (solvent B) as the mobile phase due to its compatibility with reverse-phase chromatography. The separation was performed at 30 °C with flow rate of 1.2 mL/min and injection volume of 25.0 μL . The gradient separation system commenced with a solvent A composition of 50 %. Subsequently, the solvent A proportion was elevated to 100 % over a duration of 19 min and maintained for a 3-minute interval. Finally, before starting the next run, the solvent A composition was decreased to 50 %. PAHs detection was carried out using the following excitation/emission wavelengths: 280 nm excitation and 360 nm emission of acenaphthene, 250 nm excitation and 450 nm emission of fluoranthene, 280 nm excitation and 360 nm emission of phenanthrene and 250 nm excitation and 400 nm emission of pyrene.

2.3. Synthesis of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite sorbents

Magnetite Fe_3O_4 : The magnetite Fe_3O_4 was synthesized by chemical co-precipitation approach [3,15]. Firstly, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with the mass ratio of 0.35:1.00 were dissolved in 100 mL of deionized water. After that, 10 mL of 30 w/v NH_3OH solution was then added dropwise under continuously stirred for 20 min within a closed-system reactor. The mixture solution was heated at 90 °C under N_2 atmosphere for 1 h. Following the completion of the reaction, the obtained dark brown precipitate was formed. The magnetite Fe_3O_4 was subsequently isolated using an external magnet and then washed repeatedly with deionized water until neutral pH. Subsequently, the magnetite Fe_3O_4 product was dried by freeze-dried and kept in desiccator before used.

Polyaniline blend poly(styrene sulfonic acid) (PANI-PSS): PANI-PSS was prepared following the method reported by our research group [16]. Briefly, 10.0 mM of PSS and 5.0 mM of APS dissolved in 1.0 M HCl were mixed to a final volume of 100 mL. A 30 mL of 10.0 mM aniline monomer was slowly added to the above suspension under vigorous stirring. This process resulted in the formation of a green water-soluble polyaniline blend PSS at the interface within a few minutes. The solution was maintained in a 4 °C regulator for 24 h without being stirred. Upon completion, the PANI-PSS solution was separated from the organic chloroform solution.

Graphene Oxide Quantum Dots (QGO): QGO was prepared according to the previous report with slight modification [17]. In a typical synthesis, the mixture containing 5.0 g of graphite and 5.0 g of NaNO_3 was mixed in 250.0 mL of sulfuric acid. The mixed solution was stirred vigorously in an ice bath for 30 min. Black coloring product was obtained. After 30 min, 30 g of KMnO_4 was added slowly while the mixture was being kept below 10 °C and maintained another 2 h to ensure an adequate reaction. Greenish brown product was obtained. Next, 500 mL DI was added into a 1000 mL three-neck flask containing greenish brown product. The mixture solution was heated to reflux at 90 °C for 6 h. A 50.0 mL of 30% (w/v) H_2O_2 solution was added dropwise into the suspension to reduce the remaining KMnO_4 , changing the color to bright yellow. Eventually, the suspension was centrifuged at 7000 rpm for 5 min to collect the supernatant of graphene oxide (GO). The collected graphene oxide was dried at 60 °C after washed several times with DI water until the pH was neutral. For the synthesis of the QGO, 0.05 g of GO was redispersed in 50 mL DI water under sonication for 30 min to produce a colloidal suspension. H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O_2 with the concentration ratio of 1:4:1.63 M was added to the GO colloidal suspension. The colloidal suspension was heated via microwave oven to 450 W for 10 min. Finally, the QGO product was obtained. Dialysis tube with the molecular weight cut-off 14,000 Da (Sigma-Aldrich, Co., Ltd USA) was used to remove impurities and acid ions of QGO.

Magnetic solid-phase extraction of graphene oxide quantum dots modified polyaniline blend poly(styrene sulfonic acid)-poly(amidoamine) dendrimers (Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO): Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was prepared based on electrostatic layer-by-layer assembly method. First, 7.1 mL of 0.175% w/v PANI-PSS and 7.0 mL of 0.05% w/v PAMAM dendrimers were dissolved in 15 mL deionized water at 30 °C. The combined solution underwent continuous stirring at a rate of 400 rpm for 30 min in a dark atmosphere. Then, 0.03%w/v of dispersed QGO was introduced under vigorous stirring for 10 min. In this step, the dark blue solution was observed. After a few moments, 20 mg of magnetite Fe_3O_4 was incorporated into the reaction system under ultrasonic conditions of 450 W for a duration of 30 min. The synthesized Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO magnetic sorbent was isolated using an external magnet and washed repeatedly with deionized water until neutral pH. The Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO magnetic sorbent was dried with freeze-dried for 48 h and kept in a dark container.

2.4. Sample collection and preparation

Four different environment water sources including swamp, transport canal, industrial wastewater and domestic wastewater were collected from various locations close to the Ladkrabang neighborhood, Bangkok, Thailand. Each sample were treated by filtering through a Whatman No 42 filter paper (CHM™, Barcelona, Spain) and 0.22 μm pore size nylon membrane filter (CNW Technologies, China), respectively. The sample were kept at 4 °C in a dark container until analyses.

The evaluation of matrix effects (MEs) for the selected environment water samples is indispensable for MSPE process. Nevertheless, these MEs of PAHs have not been exploited to study due to PAHs detection was carried out using HPLC equipped with spectrofluorometer system. HPLC-FLD is highly selective and sensitive for PAHs detection.

2.5. Magnetic solid-phase extraction (MSPE) procedure

The MSPE procedure for PAH extraction was developed using the magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent. To adsorb the target PAHs analytes, 10 mg of magnetic sorbent was mixed into the sample solution and left to soak for 10 min in an ultrasonic bath. Subsequently, the target analytes magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent was isolated using an external magnet before the supernatant solution was decanted. For the elution step, a 10 mL acetonitrile was used as the desorption solvent for removing PAHs from the sorbent for 30 min. After passing through a 0.22 μm pore size nylon membrane filter (CNW Technologies, China), the PAH residue was introduced into the HPLC system.

3. Results and discussion

3.1. Material characterization

The magneto-adsorbent of polyaniline blend poly(amidoamine) dendrimers modified graphene oxide quantum dots and magnetic Fe_3O_4 particles (Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO) was synthesized according to a very facile chemical method as shown in Fig. 1(A1–3). The main chemical interaction was based on the couple of Layer-by-Layer (LBL) electrostatic self-assembly and hydrogen bonding interaction. When considering the Lbl. deposition of magneto-adsorbent, sufficient electrostatic charges must be present at their surface for stable adsorption. Firstly, negatively charges of polyaniline was synthesized by interfacial polymerization technique.

The information is provided in the Supporting Information (Fig. S1). Poly(styrene sulfonic acid) (PSS) was used as a proton source for the dopant and provides the necessary counterions to the developing negatively charged polyaniline. PSS has a templating effect over PANI due to strong electrostatic alignment between the $-\text{NH}_3^+$ groups of the

polyaniline backbone and the $-\text{SO}_3$ groups of PSS. In this research, concentration ratio of PANI:PSS with 10:10 mM was employed to water soluble products of PANI-PSS. The zeta potential value (ζ) value of the PANI-PSS showed higher negative values with the increase of pH values (Fig. S2) with pKa value of 8.4935 ± 0.0229 (Fig. S3). The FT-IR was used to confirm the attachment to functional groups of the PANI-PSS structure. As shown in Fig. 2A, the primary distinctive peak of the PANI-PSS FT-IR spectra are visible at 1004 cm^{-1} and 1039 cm^{-1} for the antisymmetric-stretching and symmetric-stretching vibration of $-\text{SO}_3$ groups of PSS, respectively. Furthermore, the absorption peak at 1400 cm^{-1} , 1662 cm^{-1} and 1180 cm^{-1} corresponding to the C = N bond stretching of quinoid structure, the C-N bond stretching of benzenoid structure and the stretching of the C-H bond with aromatic - PANI conjugation, respectively. The evidence indicates that PSS was successfully incorporated into PANI and therefore serves as a promising candidate for blending with poly(amidoamine) dendrimers (PAMAM).

Because the purpose of this work was the deposition of PAMAM dendrimers on the surface of PANI-PSS by taking advantage of electrostatic interaction between amino groups ($-\text{NH}_3^+$) of PAMAM dendrimers and $-\text{SO}_3$ groups of PANI-PSS. It was necessary to optimize the PANI-PSS adsorption by turning the amount of PAMAM dendrimers. Fig. S4 displays the UV-vis absorbance of PANI-PSS incorporated with various PAMAM dendrimers concentration (0.01, 0.03 and 0.05%w/v). It can be seen that after the functionalization of PANI-PSS with PAMAM dendrimers, UV-vis absorbance characteristic at 817 nm of polaron transition (quinoid) and bipolaron transition (exciton) of PANI-PSS was found to decrease. A new absorption peak was observed at 616 nm. In Fig. 2B, the FT-IR absorption bands at 1004 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} were observed for PANI-PSS/PAMAM, which were assigned to $-\text{SO}_3$ stretching, C - N stretching, N - H bending and C = O stretching, respectively. Additionally, the zeta potential at pH 8.5 was observed with the objective to investigate the material surface charge during the PANI-PSS/PAMAM synthesis. The ζ value of PANI-PSS/PAMAM was decreased from -35.37 , -34.40 , -27.67 to -21.47 mV upon the addition of PAMAM dendrimers concentration from 0.00, 0.01, 0.03 and 0.05%w/v, respectively. The decreasing in ζ values confirming the charges of PAMAM was oriented around PANI-PSS through electrostatic attraction. These results proved that PAMAM dendrimers functionalized PANI-PSS through an electrostatic interaction.

Polyaniline blend poly(amidoamine) dendrimers (PANI-PSS/PAMAM) modified graphene oxide quantum dots (QGO) was prepared through a one-step synthesis by mixing of QGO suspension with PANI-PSS/PAMAM solution. The QGO synthesized information is provided in the Supporting Information (Fig. S5). Herein, PANI-PSS/PAMAM can self-assemble on QGO directly through hydrogen bonding interaction between oxygen containing functional groups of QGO and imino ($=\text{NH}$) groups of PAMAM dendrimers. The modification of QGO onto the surface of PANI-PSS/PAMAM was confirmed by the FT-IR spectra. As shown in Fig. 2C, the band at 1293 cm^{-1} and 1388 cm^{-1} are associated with the stretching of the $-\text{NH}_2$ groups and C - N. The new bands also appeared at 3444 cm^{-1} ($-\text{NH}-$), 1631 cm^{-1} and 1558 cm^{-1} ($-\text{CONH}-$) and 1390 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$) which demonstrated that the QGO have been modified onto PANI-PSS/PAMAM.

Finally, PANI-PSS/PAMAM-QGO was incorporated with magnetic Fe_3O_4 particles to form magneto-adsorbent Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO by using ultrasonic-assisted co-precipitation technique. Magnetic Fe_3O_4 particles has been embedded onto PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite without using any molecule binders or linkers. It is well known that oxygen functional groups on the surface of QGO including hydroxyl ($-\text{OH}$), carboxyl ($-\text{COOH}$) and epoxy ($-\text{O}-\text{C}$) plays an important role in the formation of QGO and magnetic Fe_3O_4 composite [18]. The epoxy ring of QGO in PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite open due to the formation of bond between epoxy O and Fe atom leads to the formation of Fe_3O_4 nanoparticle embedded PANI-PSS/PAMAM-QGO. The successful synthesis of magneto-adsorbent Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was verified by the FT-IR spectra in

Fig. 2E. The formation of Fe-O on Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was confirmed by two vibration peaks located at 559 cm^{-1} and 624 cm^{-1} . The FT-IR spectrum of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO also contains both Fe-O stretching vibrations at 617 cm^{-1} and 576 cm^{-1} , which are characteristic of Fe_3O_4 (Fig. 2D). Weak peaks were observed at 1039 cm^{-1} and 1404 cm^{-1} due to antisymmetric-stretching vibration of SO_3 and stretching of the C - N bond of benzenoid structure of PANI-PSS, respectively. The bending bands (associated with amine groups) at 1514 cm^{-1} could be owing to N - H of PAMAM dendrimers. The physical adsorption of PAMAM dendrimers onto the PANI-PSS surface has been confirmed through observed spectrum. In addition, the peak at 1637 cm^{-1} were related to stretching vibration of C = C due to the sp^2 carbon skeletal network (aromatic rings) of QGO. Therefore, this FT-IR experimental results confirmed that surface modification of magnetic Fe_3O_4 on PANI-PSS/PAMAM-QGO was successfully achieved.

Fig. 3. shows the XRD pattern of the magnetic Fe_3O_4 particle and prepared magneto-adsorbent of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO. According to the XRD pattern of Fe_3O_4 particle in Fig. 3A, the diffraction pattern with 2θ values of 30.21 , 35.48 , 43.31 , 57.08 , and 62.77 correspond to the (220), (311), (400), (511) and (440) crystallographic planes were found, respectively. Based on these observations, the crystalline structure of Fe_3O_4 particle was found to be in agreement with JCPDS card nos. 19-0629 [3]. Furthermore, similar diffraction peaks at 30.22 , 35.60 , 57.37 , and 62.80 , signifying the (220), (311), (511) and (440) crystallographic planes of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO, was observed (Fig. 3B). Therefore, Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was successfully prepared on the crystalline Fe_3O_4 surface, as confirmed by the XRD pattern.

In addition, the synthesized Magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was further characterized by FESEM. The magnetic Fe_3O_4 particle in Fig. 4A was spherical in shape, with a narrow size distribution ranging from 6.25 to 42.74 nm and a uniform morphology. The Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) showed strong intensity of Fe and O of 18.924 and 81.076% wt., respectively. Compared with Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO (Fig. 4B), the aggregated particles were found due to incorporating the linkage of polymer metric formation around magnetic Fe_3O_4 particle. The EDS spectrum (Fig. 4C) indicates the presence of C, N, O and Fe with the concentration of 14.538 , 0.659 , 29.919 and 54.884% wt., respectively. Consequently, the FESEM micrograph results which were obtained the successfully blended PANI-PSS/PAMAM-QGO on the surface of magnetic Fe_3O_4 particles.

A vibrating sample magnetometer (VSM) was used to evaluate the magnetic sorbent characteristics of the synthesized Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO at ambient temperature with an applied magnetic field (H) of $\pm 10,000$ Oersted (Oe). Fig. S6 shows the VSM images, a narrow hysteresis loop with a saturated magnetization value of Fe_3O_4 was $103.430 \text{ emu g}^{-1}$, and the saturation magnetization value of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was $17.457 \text{ emu g}^{-1}$, which confirmed the nanocomposite magnetic sorbent exhibited ferromagnetic behavior. Although the magnetization value of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO was significantly reduced than that of Fe_3O_4 particles, but the magnetic strengths of these magnetic sorbent materials was sufficient for application in the MSPE method.

3.2. Optimization of MSPE

The Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent high extraction performance could possibly be explained by the larger number of active π bond that strongly bind PAHs compounds during MSPE process (Fig. 1 (A4)). The adsorption mechanism was mainly based on $\pi-\pi$ interaction with benzene ring of PAHs and Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent. The hypothesized adsorption mechanisms were found agreement with the literature [3,7,9,13,19]. To enhance the detection sensitivity of the proposed MSPE, a number of extraction efficiency parameters such

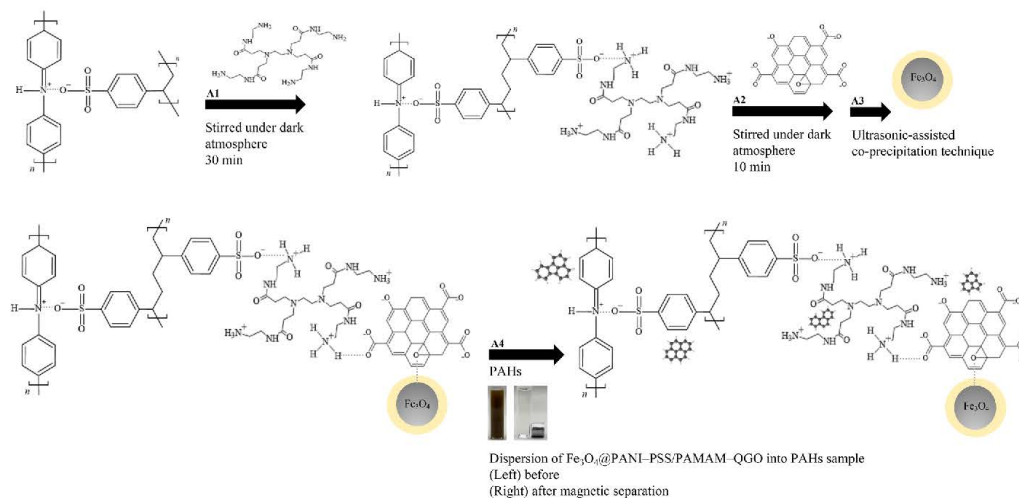


Fig. 1. (A1–3) The synthesis of MSPE of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite and (A4) Adsorption mechanism of the proposed MSPE process.

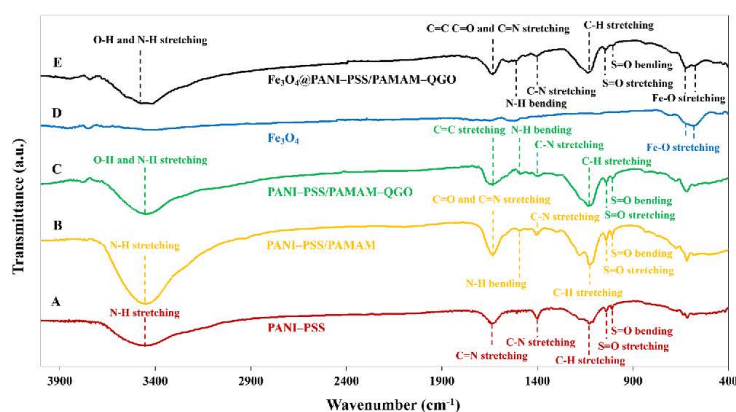


Fig. 2. FT-IR spectrum (A) PANI-PSS, (B) PANI-PSS/PAMAM dendrimers, (C) PANI-PSS/PAMAM-QGO, (D) Magnetite Fe_3O_4 particles and (E) MSPE of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO.

as sorbent amount, sample volume, adsorption time, desorption solvent, desorption duration and desorption solvent volume were tuned to improve the detection sensitivity of MSPE. The study examined the effects of experimental circumstances on extraction efficiency using 10 mL of spiked conventional PAHs, such as pyrene, fluoranthene, phenanthrene, and acenaphthene at a concentration of 500 ng mL^{-1} . The extraction efficiency in term extraction recovery was evaluated by the peak areas obtained from the HPLC equipped with fluorescence detection. There were three iterations ($n = 3$) of each optimization experiment.

3.2.1. Effect of sorbent amount

The impact of varying sorbent amounts of 5, 7.5, 10 and 12.5 mg on the extraction efficiency of PAH compounds was examined. Additional experimental parameters were maintained at a sample volume of 10 mL, a vortex adsorption and desorption period of 30 min and a desorption

solvent of 10 mL of acetonitrile. As shown in Fig. 5A, the extraction efficiency for all PAHs compounds increased dramatically when the sorbent amount was increased from 5 to 10 mg and eventually reached the maximum plateau, indicating that the adsorption equilibrium had been attained. As a result, 10 mg of Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent were thus selected for use in the research that followed.

3.2.2. The influence of vortex adsorption time

The duration of adsorption is a crucial factor that impacts extraction effectiveness, since it is closely linked to the duration of interaction between sorbents and PAH analytes. Adsorption time ranging from 5 to 30 min was investigated for adsorption of PAHs on Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent. The following experimental settings were maintained: 10 mg of sorbent, 10 mL of sample volume, 10 mL of the desorption solvent and 30 min of vortex desorption period. In Fig. 5B, at 10 min the target PAH recovery percentage was almost at the maximum.

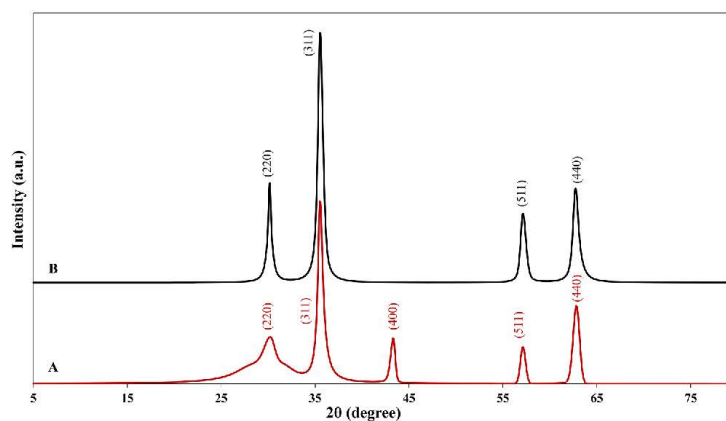


Fig. 3. XRD pattern of (A) Magnetic Fe_3O_4 and (B) Magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO.

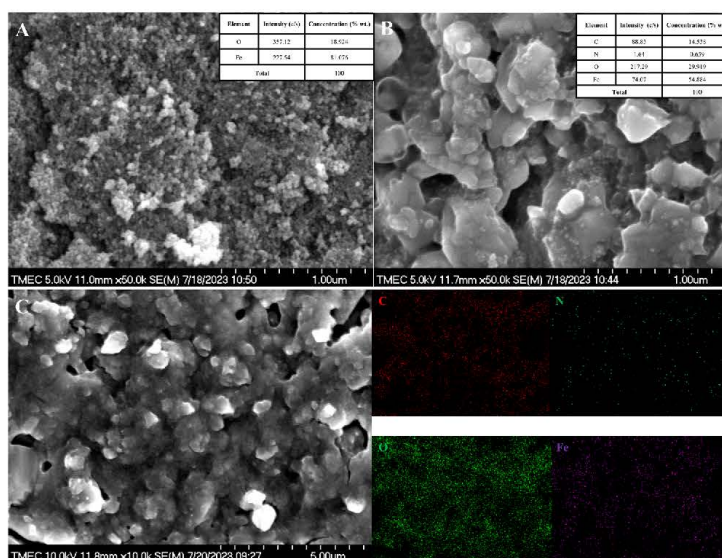


Fig. 4. FESEM of (A) Magnetite Fe_3O_4 particles, (B) Magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO and (C) Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental maps (C, N, O, and Fe) obtained from magnetic Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO.

Because the adsorption and release were in a dynamic balance during the vortex process, the % recovery slightly decreases with further extended adsorption period. Consequently, a 10 min adsorption period was chosen.

3.2.3. The influence of vortex desorption time

Vortex desorption time of 5 to 30 min were used to investigate the desorption efficiency of PAHs on Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent while fixed the other experimental conditions using sample volume of 10 ml, sorbent amount of 10 mg, vortex adsorption of 30 min and 10 ml of the desorption solvent. The obtained extraction time profiles are presented in Fig. 5C, as the desorption duration increased, the

percentage recovery (% recovery) of the target PAHs rose and peaked at 30 min. Thus, 30 min was chosen as the vortex desorption time for PAHs on Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent.

3.2.4. The influence of desorption solvent

To attain a high extraction efficiency, it was imperative to utilize an appropriate organic solvent for the desorption of PAHs from the Fe_3O_4 @PANI-PSS/PAMAM-QGO adsorbent. Desorption solvents with different polarities including acetonitrile (ACN), methanol (MeOH), acetone (ACT) and ethanol (EtOH) were examined for the desorption efficiency of PAHs. The following other experimental parameters were set: 10 mg of sorbent, 10 mL of sample volume, 10 min of adsorption

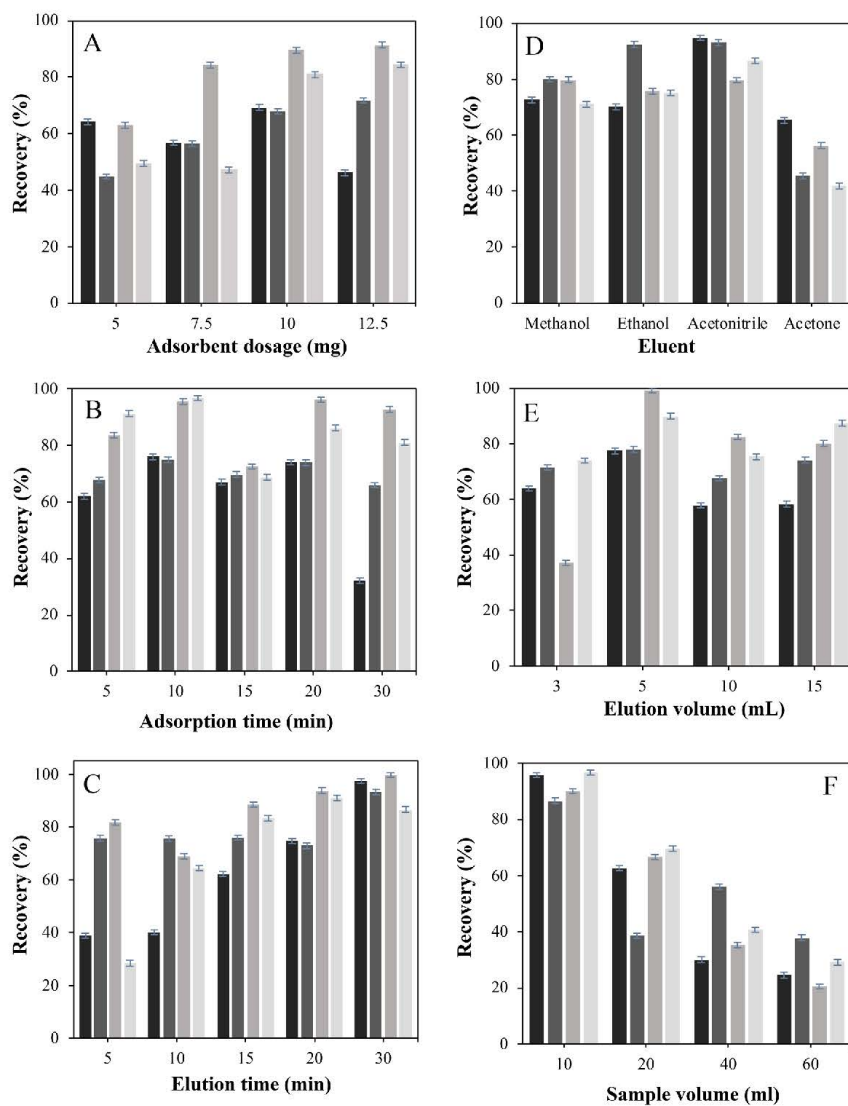


Fig. 5. Optimization of MSPE parameters (A) Effect of adsorbent dosage, (B) Effect of elution time, (C) Effect of Adsorption time, (D) Selection of eluent, (E) Effect of elution volume and (F) Effect of sample volume: where ■ acenaphthene (C₁₂H₁₀), ■ phenanthrene (C₁₄H₁₀), ■ fluoranthene (C₁₆H₁₀) and ■ pyrene (C₁₆H₁₀). The error bar represents standard deviation of three replicated measurements.

time, 10 ml of desorption solvent, and 30 min of vortex desorption time. The acquired results are shown in Fig. 5D. Acetonitrile exhibited stronger desorption efficiency than other desorption solvents. PAHs are lipophilic and non-polar compounds, thus a stronger solvent which is relatively non-polar or a weakly-polar was provided the high efficiency

to desorb the PAHs from Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent. Acetonitrile is a weakly-polar solvent (ACN: relative polarity = 0.46), C≡C molecular can establish π-π interaction with benzene ring of PAHs, thereby augmenting the recovery efficiencies of target PAHs. For references: Methanol (MeOH: relative polarity = 0.762) and ethanol

(EtOH: relative polarity = 0.654) are polar solvents. Decrease in the recoveries occur from the insufficient dispersion of the magnetic material used for eluting the target PAHs from the MSPE sorbents. Although a weakly polar solvent, acetone (ACT: relative polarity = 0.355) is unsuitable as a desorption solvent due to its rapid evaporation at room temperature.

3.2.5. The influence of desorption solvent volume

In order to enhance the extraction efficiency of the intended procedure, the desorption solvent volume was varied between 3 and 15 mL. The following additional variables were held constant: the amount of sorbent (10 mg), the sample volume (10 mL), the adsorption time (10 min), and the vortex desorption period (30 min). As a result, shown in Fig. 5E, when the volume of the desorption solvent was raised to 5 mL, the % recovery of target PAHs increased marginally and then gradually decreased. This may be due to the dilution effect of desorption solvent volume. Consequently, 5 mL of the acetonitrile desorption solvent was selected for further studies.

3.2.6. Effect of sample volume

To improve the extraction efficiency, the sample volume is a crucial element, which permits the examination of a reduced analyte concentration in the actual sample medium. Therefore, the range of 10–60 mL was examined for the influence of sample volume on extraction efficiency. The remaining experimental settings were maintained at 10 mg of sorbent, 10 min of vortex adsorption, 5.0 mL of the acetonitrile desorption solvent and 30 min of vortex desorption time. As shown in Fig. 5F, it is definitely seen that the % recovery of PAHs at 10 mL allowed complete desorption of the PAHs target analytes from adsorbents and decreased as the sample volume increased from 20 to 60 mL. One possible explanation for this could be because an insufficient homogeneous dispersion of the sorbent in larger volume of the samples [20]. As a result, 10 mL of sample volume was determined to be the ideal circumstance.

3.3. Analytical performance of the Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite based MSPE

The method was validated using external calibration, subjection aqueous PAHs standards to the entire Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite based MSPE. As indicated in Table 1, the most crucial analytical characteristics including linearity in the working range, precision, sensitivity, and recovery of the method were assessed for the identification of PAHs. The characteristic chromatogram and calibration curve of 4 PAHs samples including fluoranthene (C₁₆H₁₀), acenaphthene (C₁₂H₁₀), phenanthrene (C₁₄H₁₀) and pyrene (C₁₆H₁₀) were exhibited in Fig. S7. Each PAHs compound showed good calibration graph linearity in the concentration range of 10–1000 ng mL⁻¹, with coefficients of determination (R²) ranging from 0.9940 to 0.9980. The enrichment factors determined using the subsequent equation: $EF_e = (V_s/V_e) \times \% R$ (where V_s is the sample volume (10 mL), V_e is the elution volume (5 mL) and % R is recovery in percentage), were within the range of 185.55–195.215. For acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene, and pyrene, the proposed method limits of detection (LODs: S/N = 3, where

S was the standard deviation of the intercept and N was the slope of the calibration curve) are roughly 4.25, 4.94, 2.33, and 1.87 ng mL⁻¹, respectively. Meanwhile, the performance comparison of the proposed Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite based MSPE for PAHs detection with other previously reported MSPE was presented in Table 2. Sample volume, adsorbent dosage, adsorption period, linearity range, and limit of detection (LOD) were all used to compare the performance of the suggested nanocomposite based MSPE. These results indicated that our newly developed MSPE method could achieve low sample volume, small adsorbent dose, low adsorption time, acceptable recoveries and wide linear calibration range. The LODs of this MSPE were not provided higher extraction efficiency than those obtained for other previously methods [21–23], but also significantly improvements in the method sustainability.

The adsorption capacities of acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene on magnetic Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent were optimized under ultrasonication of 10 mg of MSPE in 250 ng mL⁻¹ PAHs. Following adequate extraction and elution, HPLC employed fluorescence detection to measure the analyte residual quantities in the supernatant. The adsorption capacity was calculated according to the equation $Q_a = [(C_0 - C_e) \times V] / M$, where Q_a is the amount of PAHs adsorbed onto unit amount of adsorbent (ng g⁻¹), C₀ is the initial concentration of PAHs (ng mL⁻¹), C_e is the equilibrium concentrations of PAHs in aqueous solution (ng mL⁻¹), V is the sample volume of PAHs (mL) and M is the amount of magnetic sorbent (mg). The adsorption capacities of magnetic Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent for each PAHs compound including of acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene were found to be 91.0905, 97.2564, 99.3337, and 88.5112 ng mg⁻¹, respectively. The obtained adsorption capacities were higher than previously reported MSPE i.e., 9.57, 8.74 ng mg⁻¹, respectively for acenaphthene, phenanthrene in environment water samples [24].

3.4. Recyclability of Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO sorbent

To examine the recyclability of the prepared of Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite sorbent, the sorbent was dried and re-used after being repeatedly eluted with acetonitrile and ultrapure water. Following the ultrasonication of 10 mg of MSPE in 100 ng mL⁻¹ PAHs, HPLC was used to examine the targeted PAHs reproducibility. The extraction efficiency, defined as the recoveries in percentage of all PAHs was shown in Fig. 6. The results demonstrated that within 10 cycles of magnetic sorbent, the PAHs could be kept almost constant with favorable repeatability. Following that, all PAHs extraction efficiencies progressively decreased less than 5.35 % recoveries. Thus, with no discernible decline in extraction efficiency, the Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite sorbent shows good reusability for up to 10 times.

3.5. Analysis of real samples

The detectability of the Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite sorbent towards PAHs was further investigated by examining a variety of environmental samples, including transport canal, swamp,

Table 1
Analytical performance of proposed MPSE of Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO method.

Analyte	Linear equation	R ²	Linearity range (ng mL ⁻¹)	LOD ^a (ng mL ⁻¹)	ER ^b (%)	EF ^c	RSD (%) (n = 4)
Acenaphthene	$y = 970.77x + 25,314$	0.9937	10–1000	4.25	98.31	195.215	0.30
Phenanthrene	$y = 4877.1x - 29,613$	0.9987	10–1000	4.94	93.63	193.84	2.10
Fluoranthene	$y = 5225.1x - 22,495$	0.9964	10–1000	2.33	94.96	185.55	0.34
Pyrene	$y = 4212.5x - 19,085$	0.9975	10–1000	1.87	96.51	193.383	3.32

a Limits of detection (LOD).

b Extraction recoveries (ER%).

c Enrichment factor (EFs).

Table 2
Comparison of the proposed method for the analysis of PAHs.

Sorbent	Detection system	Analyte	Sample volume (mL)	Absorbent dosage (mg)	Adsorption time (min)	Linearity range (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	LOD (ng mL ⁻¹)	Ref.
Fe ₃ O ₄ @GO	HPLC–UV Detector	Environment water	50	40	10	0.5–100	76.8–103.2	0.09–0.19	[11]
Spent Tea Leaves	GC–FID Detector	Water and food samples	5	5	12	50–1000	88.0–114.4	2.98–55.96	[22]
Fe ₃ O ₄ @Polymeric nanoparticles	UHPLC–UV–DAD Detector	Environment water	10	10	15	7.6–1522	81.6–98.5	1.92–13.6	[23]
Niacin@Co–MOF	GC–MS Detector	Pasteurized milk	5	25	3	0.078–200	88–104	0.038–0.078	[25]
Nickel Foam@SiO ₂ @Graphene	GC–MS Detector	Chinese herbal samples	10	120	2	20–2000	75.5–118.4	0.98–13.34	[26]
Fe ₃ O ₄ @MIL–100 (Fe)	HPLC–FL Detector	Well, pond and river water	20	10	10	10–200	81.4–126.9	0.032–2.100	[27]
Fe ₃ O ₄ @HKUST–1	UHPLC–FL Detector	Waters and fruit tea samples	20	25	5	0.01–0.75	75–94	0.8–12	[28]
Fe ₃ O ₄ @Carbon	HPLC–FL Detector	Environment water	1000	50	120	0.01–1	76–110	0.2–0.6	[29]
Fe ₃ O ₄ @PANI–PSS/PAMAM–QGO	HPLC–FL Detector	Environment water	10	10	10	10–1000	81.2–106.2	1.87–4.94	This work

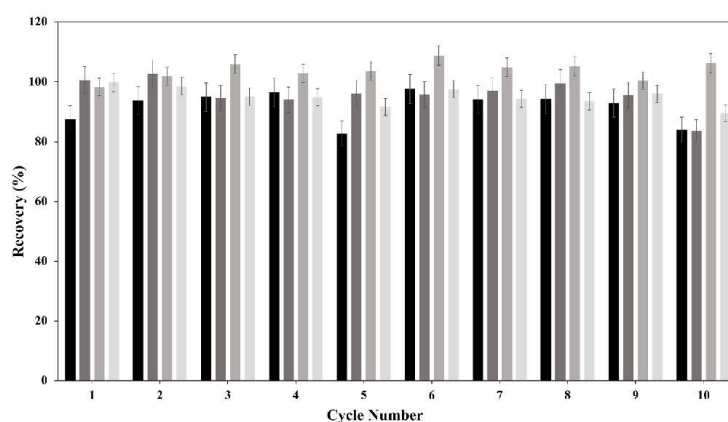


Fig. 6. Recyclability of magnetic Fe₃O₄@PANI–PSS/PAMAM–QGO on the adsorption of PAHs: where ■ acenaphthene (C₁₂H₁₀), ■ phenanthrene (C₁₄H₁₀), ■ fluoranthene (C₁₆H₁₀) and ■ pyrene (C₁₆H₁₀). The standard deviation of the three duplicated measurements is shown by the error bar.

industrial wastewater, and home wastewater. To decrease the influence of the sample matrix, matrix-matched calibration graphs were utilized. The accuracy and reliability of the approach was established by an exhaustive assessment of the % recovery. The % recovery experiments were performed by HPLC equipped with fluorescence detection with two different concentrations of PAHs compound (100 ng mL⁻¹ and 250 ng mL⁻¹) spiking into real environmental samples. Table 3 represented the measured results from the actual sample analysis. Target PAHs were not identified in any of the actual four environment water samples. The % recovery of the spiked samples were obtained in the range of 81.2–106.2 %. In a variety of real water sample matrices, the Fe₃O₄@PANI–PSS/PAMAM–QGO nanocomposite sorbent-based MSPE approach has been demonstrated to be an effective sample preparation procedure for PAHs at trace levels.

4. Conclusions

In summary, we successfully synthesized MSPE of Fe₃O₄@PANI–PSS/PAMAM–QGO nanocomposite sorbent to boost the excellent adsorption property for most PAHs target analytes in environmental samples. The developed magnetic sorbent may preferentially capture the target PAHs due to π - π stacking interactions, which are made possible by the hydrophobic moiety on the sorbent providing effective interactions among the examined PAH compounds. Utilization of small amounts of solid sorbent (10 mg) provided high extraction efficiency for PAHs compounds when compared with the ordinary adsorbents. Moreover, the herein reported magnetic sorbent can be used repeatedly at least 10 times. Good analytical features were provided by the optimized MSPE method for the identification of PAHs compounds in water samples from the environment with the limits of detection (LOD) of 4.25, 4.94, 2.33 and 1.87 ng mL⁻¹ for acenaphthene, phenanthrene,

Table 3
Analytical results in real environmental water samples.

Analyte	Swamp			Transport canal			Industrial wastewater			Domestic wastewater		
	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Added (ng mL ⁻¹)	Found (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)
Acenaphthene	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–
	100	94.9 [±] 2.6	95.5	100	99.7 [±] 1.0	99.7	100	98.6 [±] 0.1	98.7	100	91.1 [±] 0.6	91.9
	250	221 [±] 1.5	88.4	250	209.6 [±] 0.6	83.7	250	226.1 [±] 0.3	90.3	250	245.1 [±] 1.6	98.0
Phenanthrene	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–
	100	108.2 [±] 0.7	106.4	100	87.1 [±] 0.1	90.0	100	97.3 [±] 2.3	97.9	100	102.1 [±] 0.4	102.1
	250	201.8 [±] 0.9	81.2	250	265.5 [±] 0.6	106.2	250	264.6 [±] 0.4	105.7	250	243.1 [±] 0.9	97.3
Fluoranthene	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–
	100	99.1 [±] 0.3	99.1	100	90.5 [±] 0.3	91.7	100	92.3 [±] 1.2	93.3	100	99.3 [±] 1.0	99.4
	250	88.2 [±] 0.1	88.2	250	237.7 [±] 1.1	94.9	250	233.5 [±] 0.2	93.1	250	217.2 [±] 1.7	86.4
Pyrene	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–	0	ND ^a	–
	100	94.6 [±] 2.4	95.7	100	101 [±] 0.8	101.4	100	87.1 [±] 0.1	89.8	100	88.5 [±] 0.1	90.9
	250	236.6 [±] 1.5	94.6	250	242 [±] 0.1	97.1	250	221.1 [±] 0.1	88.4	250	246.8 [±] 1.5	98.7

^a ND: Not detected.

fluoranthene and pyrene, respectively. With the RSD below 2.6%, the satisfactory recoveries between 81.2–106.2% were attained. Therefore, our synthesized MSPE based on Fe₃O₄@PANI-PSS/PAMAM-QGO nanocomposite sorbent may provide a novel effective substance for extraction utilized during sample preparation of PAHs in environment water samples.

CRedit authorship contribution statement

Ratchanok Karaket: Methodology, Investigation, Data curation, Writing – original draft. **Ekarat Detsri:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing, Visualization. **Akrarath Khattiya:** Investigation. **Pathavuth Monvisade:** Writing – original draft, Writing – review & editing. **Arjnarong Mathaweansurn:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

Financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMIL) (Grant number 2567–02–05–018). The authors express their appreciation to the School of Science, Scientific Instruments Center, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for supporting the instruments.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.chroma.2024.464668](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464668).

References

- Y.-y. Yu, H. Jin, Q. Lu, Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on immunity, *J. Transl. Autoimmun.* (2022) 100177, <https://doi.org/10.1016/j.jtauto.2022.100177>.
- S. Barathi, G. J. G. Rathinasamy, N. Sabapathi, K.N. Aruljothi, J. Lee, S. Kandasamy, Recent trends in polycyclic aromatic hydrocarbons pollution distribution and counteracting bio-remediation strategies, *Chemosphere* 337 (2023) 139396, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139396>.
- N. Manousi, E.A. Delyianni, E. Rosenberg, G.A. Zachariadis, Ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples with a magnetic polyaniline modified graphene oxide nanocomposite, *J. Chromatogr. A* 1645 (2021) 462104, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462104>.
- H.K. Bojes, P.G. Pope, Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas, *RTP* 47 (3) (2007) 288–295, <https://doi.org/10.1016/j.jrtp.2006.11.007>.
- C. Wang, J. Liu, Y. Chen, L. Zhang, L. Li, R. Xu, G. Xing, M. Yuan, Quantitation of ultra-trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons isomers in water by online solid-phase extraction coupled-liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1635 (2021) 461738, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461738>.
- H. Wang, X. Zhao, J. Xu, Y. Shang, H. Wang, P. Wang, X. He, J. Tan, Determination of quinolones in environmental water and fish by magnetic metal organic frameworks based magnetic solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1651 (2021) 462286, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462286>.
- M. Sun, S. Han, H. Maloko Loussila, J. Feng, C. Li, X. Ji, J. Feng, H. Sun, Graphene oxide-functionalized mesoporous silica for online in-tube solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from honey and detection by high performance liquid chromatography-diode array detector, *Microchem. J.* (2021) 166, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106263>.
- Y. Yamamoto, A. Ishizaki, H. Kataoka, Biomonitoring method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in hair by online in-tube solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography and fluorescence detection, *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 1000 (2015) 187–191, <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.07.033>.
- Y. Tong, S. Li, Y. Wu, J. Guo, B. Zhou, Q. Zhou, L. Jiang, J. Niu, Y. Zhang, H. Liu, S. Yuan, S. Huang, Y. Zhan, Graphene oxide modified magnetic polyanilinoamide dendrimers based magnetic solid phase extraction for sensitive measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chemosphere* 296 (2022) 134009, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134009>.
- K. Sei, Q. Wang, M. Tokumura, Y. Miyake, T. Amagai, Accurate and ultrasensitive determination of 72 parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in a variety of environmental samples via gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *Chemosphere* 271 (2021) 129535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129535>.
- Q. Han, Z. Wang, J. Xia, S. Chen, X. Zhang, M. Ding, Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental

- water samples, *Talanta* 101 (2012) 388–395, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.046>.
- [12] J. Gamonchuang, R. Burakham, Amino-based magneto-polymeric-modified mixed iron hydroxides for magnetic solid phase extraction of phenol residues in environmental samples, *J. Chromatogr. A* 1643 (2021) 462071, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462071>.
- [13] Y. Tong, Q. Zhou, Y. Sun, X. Sheng, B. Zhou, J. Zhao, J. Guo, Magnetic polyamidoamine dendrimer grafted with 4-mercaptobenzoic acid as an adsorbent for preconcentration and sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, *Talanta* 224 (2021) 121884, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121884>.
- [14] Y. Cai, Z. Yan, M. Yang, X. Huang, W. Min, L. Wang, Q. Cai, Polydopamine decorated 3D nickel foam for extraction of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chromatogr. A* 1478 (2016) 2–9, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.030>.
- [15] E. Torabi, M. Mirzaei, M. Bazargan, A. Amiri, A critical review of covalent organic frameworks-based sorbents in extraction methods, *Anal. Chim. Acta* 1224 (2022) 340207, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340207>.
- [16] E. Detsi, S.T. Dubas, Interfacial polymerization of polyaniline and its layer-by-layer assembly into polyelectrolytes multilayer thin-films, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (1) (2012) 558–565, <https://doi.org/10.1002/app.38168>.
- [17] L.L. Li, J. Ji, R. Fei, C.Z. Wang, Q. Lu, J.R. Zhang, L.P. Jiang, J.J. Zhu, A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots, *Adv. Funct. Mater.* 22 (14) (2012) 2971–2979, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200166>.
- [18] D. Tang, J. Liu, X. Yan, L. Kang, Graphene oxide derived graphene quantum dots with different photoluminescence properties and peroxidase-like catalytic activity, *RSC Adv* 6 (56) (2016) 50609–50617, <https://doi.org/10.1039/c6ra26279h>.
- [19] Y. Peng, S.Y. He, F.H. Wang, H.B. Zheng, Z. Meng, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by magnetic solid phase extraction based on a mesoporous molybdenum disulfide/graphite prior to gas chromatography-mass spectrometry, *Microchem. J.* (2022) 183, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108146>.
- [20] J. Gamonchuang, K. Grudpan, R. Burakham, A facile synthesized polyaniline coated zerovalent iron-silica as an efficient sorbent for magnetic solid phase extraction of phenolic pollutants in water samples, *J. Braz. Chem. Soc.* (2021), <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200168>.
- [21] P. Zhou, R. Wang, R. Fan, X. Yang, H. Mei, H. Chen, H. Wang, Z. Wang, X. Wang, Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 222 (2021) 112482, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482>.
- [22] N. Atirah Mohd Nazir, M. Rafov, S. Mohamad, Spent tea leaves as an adsorbent for micro-solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from water and food samples prior to GC-FID analysis, *Microchem. J.* (2020) 159, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105581>.
- [23] X. Zhang, S. Xie, M.C. Paa, B. Zheng, H. Yuan, D. Xiao, M.M. Choi, Ultrahigh performance liquid chromatographic analysis and magnetic preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons by Fe₃O₄-doped polymeric nanoparticles, *J. Chromatogr. A* 1247 (2012) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.047>.
- [24] E. Mirzaei, M. Sartaj, Activated carbon-based magnetic composite as an adsorbent for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase: characterization, adsorption kinetics and isotherm studies, *J. Hazard. Mater.* 6 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100083>.
- [25] A. Mohebbi, A. Akbar Fathi, M. Reza Afshar Mogaddam, M. Ali Farajzadeh, N. Hashemi, A. Sadeghi Alavian, N. Fattahi, Application of bio-metal-organic framework-based magnetic dispersive solid phase extraction for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from pasteurized milk, *Microchem. J.* (2023) 193, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109156>.
- [26] J. Fan, Y. Cai, Z. Yan, Y. Li, X. Yao, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese herbal medicines by gas chromatography-mass spectrometry with graphene-functionalized nickel foam, *J. Chromatogr. A* 1694 (2023) 463904, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463904>.
- [27] F. Du, Q. Qin, J. Deng, G. Ruan, X. Yang, L. Li, J. Li, Magnetic metal-organic framework MIL-100(Fe) microspheres for the magnetic solid-phase extraction of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples, *J. Sep. Sci.* 39 (12) (2016) 2356–2364, <https://doi.org/10.1002/jssc.201600100>.
- [28] P. Rocio-Bautista, V. Pino, J.H. Ayala, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, A.M. Afonso, A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions, *J. Chromatogr. A* 1436 (2016) 42–50, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067>.
- [29] S. Zhang, H. Niu, Z. Hu, Y. Cai, Y. Shi, Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples, *J. Chromatogr. A* 1217 (29) (2010) 4757–4764, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.05.035>.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	รัชนก ภาระเกด
วัน เดือน ปีเกิด	29 มิถุนายน พ.ศ. 2541
ที่อยู่	51/140 ซ.วัดเวฬุวนาราม 9 แยก 4 แขวงดอนเมือง เขตดอนเมือง กรุงเทพมหานคร 10210
ประวัติการศึกษา	(2563) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีสิ่งแวดล้อม ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (2566) วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์ ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง