

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือการวิเคราะห์

##### สารเคมี

1. Titanium dioxide P-25 Degussa ประเทศเยอรมัน (Frankfurt, Germany)
2. สารมาตรฐานไดโครโตฟอส (98%) จาก บริษัท Riedel-de Haen ประเทศเยอรมัน
3. Sodium tetrachloroaurate (III) dihydrate,  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  จากบริษัท Merck
4. 1-dodecanethiol, DDT (98 %) จากบริษัท Merck
5. 3-mercaptopropionic acid, MPA (>98 %) จากบริษัท Merck
6. Tetraoctylammonium bromide, TOAB (98 %) จากบริษัท Sigma-Aldrich
7. Ethanol บริษัท Merck
8. Toluene บริษัท Merck
9. สารอื่น ๆ เกรดวิเคราะห์

##### อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์ (Beaker)
2. กระบอกตวง (Cylinder)
3. เครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermometer)
4. หลอดแก้วนำก๊าซ (Glass tube)
5. แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)
6. ขวดไวแอล (Vial)
7. กะละมัง (Basin)
8. ไซริงค์ (Syringe)
9. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
10. แผ่นเปลวอะลูมิเนียม (Aluminium foil)
11. เครื่องชั่งสาร 4 ตำแหน่ง (Balance) รุ่น Adventurer บริษัท OHAUS
12. เครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath cleaner) บริษัท STURDY Industrial
13. เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic stirrer) ยี่ห้อ Lab Tech
14. เครื่องให้อากาศ (Air pump)
15. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) รุ่น PLC-01 บริษัท GEMMY Industrial
16. เครื่องอบ (Oven) บริษัท Memmert
17. เครื่องเผาอุณหภูมิสูง (Furnance) บริษัท Barnstead Thermolyne

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> ประยุกต์จาก Angthararuk, Sutthivaiyakit, Blaise, Gagné, & Sutthivaiyakit (2015)

การสังเคราะห์อนุภาคทองคำขนาดนาโนเมตร (แสดงภาพในภาคผนวก ก)

1. ชั่งเตตระออกทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TOAB) 0.7512 กรัม ละลายในโทลูอีน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร
2. กวนสารละลาย 15 นาที
3. เติมสารละลายโซเดียมเตตระคลอโรอโรเรตไดไฮเดรต (NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 10 ลูกบาศก์-เซนติเมตร (1000 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในกรด HCl 0.1 โมลาร์)
4. กวนสารละลาย 30 นาที
5. เติมสารละลาย 1-dodecanethiol, DDT เข้มข้น 0.1 โมลาร์ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร
6. เติมสารละลาย 3-mercaptopropionic acid, MPA เข้มข้น 0.1 โมลาร์ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร
7. กวนสารละลาย 30 นาที
8. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์, NaBH<sub>4</sub> เข้มข้น 0.4 โมลาร์ 12 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ที่ละลาย) กวนสารละลายต่อเนื่อง 30 นาที
9. แยกของผสมด้วยการหมุนเหวี่ยง
10. นำตะกอนที่ได้ล้างด้วยกรด H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เจือจาง ล้างด้วยน้ำ
11. นำสารละลายใส่ทดสอบคลอไรด์ด้วยสารละลาย AgNO<sub>3</sub> เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เพื่อให้ปราศจากคลอไรด์ไอออน ตกตะกอนซ้ำด้วยเอทานอล
12. ระเหยไล่เอทานอล ที่อุณหภูมิ 50 °C ได้อนุภาคทองคำ

นำอนุภาคทองคำเกาะยึดบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์

1. นำอนุภาคทองคำละลายในของผสมเอทานอล-โทลูอีน (50:50) ปริมาตร 30 ลูกบาศก์-เซนติเมตร กวนสารละลาย 30 นาที
2. เติม TiO<sub>2</sub> 2 กรัม กวนต่อเนื่อง 60 นาที ที่อุณหภูมิ 50 °C ระเหยตัวทำละลายออก ปล่อยให้แห้ง 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
3. นำอนุภาคตัวเร่งไปเผาด้วยเตาเผาอุณหภูมิสูง (Furnace) ที่ 400, 600 และ 700 °C
4. ทำการหาปริมาณทองคำบนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง Inductive couple plasma (ICP) พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD) และ Transmission electron microscope (TEM)

การวิเคราะห์ปริมาณ Au ใน Au/TiO<sub>2</sub>

การย่อยอนุภาคทองคำบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Digestion)

1. ทำการชั่งสาร Au/TiO<sub>2</sub> 0.1 g (± 0.1 มิลลิกรัม) ใส่ลงในบีกเกอร์ 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร

2. เติมสารผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นกับกรดไนตริกเข้มข้น (conc.HCl:conc.HNO<sub>3</sub>) อัตราส่วน 3:1 จำนวน 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร แต่ละบีกเกอร์ ปิดบีกเกอร์ด้วยกระจกนาฬิกา
3. ให้ความร้อนที่ 80 °C (วัดจากอุณหภูมิของน้ำในบีกเกอร์อ้างอิง) ด้วยเตาให้ความร้อนต่อเนื่องจนปริมาตรของสารผสมเหลือน้อย (ไม่แห้ง)
4. เติมน้ำกลั่น 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ให้ความร้อนต่อเนื่องจนของผสมปริมาตรลดลงเกือบแห้ง
5. เติมน้ำกลั่น 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร อีกครั้งให้ความร้อนจนปริมาตรเหลือประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร
6. กรองโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 40
7. ล้างด้วยสารละลาย 0.5 โมลาร์ HNO<sub>3</sub>
8. ปรับปริมาตรสุดท้ายด้วย 0.5 โมลาร์ HNO<sub>3</sub> จนครบ 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร (สารละลายใสสีเหลือง) (ทำการเจือจางสารละลาย 5 เท่า ด้วย 0.5 โมลาร์ HNO<sub>3</sub> หลังจากทำการฉีดเข้า ICP แล้ว ค่าความเข้มข้นของสัญญาณเกินกราฟมาตรฐาน)

*เตรียมสารมาตรฐานจาก Sodium tetrachloroaurate (III) NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O*

1. เตรียม stock Au ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10% ชั่ง NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.21931 กรัม ปริมาตรรวม 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร คิดเป็น 10,856 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร
2. ทำการเจือจางเป็น 100 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์
3. นำมาเตรียมสารละลายมาตรฐาน Au ที่ความเข้มข้น 4, 8, 12, 20 และ 50 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์

*ทำการวิเคราะห์ปริมาณ Au ด้วยเครื่อง Inductively coupled plasma (ICP-MS), Perkin Elmer SCIEX - ELAN DRC-e*

Operating conditions

RF power	1,100 W
Nebulizer	Cross-flow
Sampling depth	11 mm.
Sample uptake rate	0.8 mL/min
Plasma gas flow	15 L/min
Auxiliary gas flow	1.2 L/min

*ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่อง Transmission electron microscope (TEM)*

Hitachi-H-7650 Transmission electron microscope ที่ 100 keV โดยใช้ลวดทังสเตน เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน

ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD)

เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) : Bruker AXS , Germany Model D8 Advance

Target/Wavelength	Cu/1.5406
Voltage/Current	40 kV/30 mA
Conditions	2 theta 20-80 degree, Increment 0.02 degree, Scan speed 1 degree per minute
Program used	Diffac Plus # 1 software of the Bruker Analytical X-ray System (D8 Immediate Measurement)

Interpreted using Eva Program which Search-match routine based on a Powder Diffraction File and used the PDF-2 Database

### การย่อยสลายไดโครโตฟอส

#### การตั้งรีแอกเตอร์กับแสงอาทิตย์

- เตรียมสารละลายไดโครโตฟอส 20 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร โดยปีเปตสารมาตรฐาน ไดโครโตฟอส 8.2 ไมโครลิตร ลงในขวดเชิงปริมาตร 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- เติมน้ำปราศจากไอออน ปรับปริมาตรเป็น 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- นำเข้าเครื่องสั่นด้วยคลื่นเสียง 15 นาที (ในที่มืด)
- กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 60 นาที (ในที่มืด)
- เติมตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ 0.25 กรัม (0.5 กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
- นำเข้าเครื่องสั่นด้วยคลื่นเสียง 15 นาที (ในที่มืด)
- กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก 60 นาที ในที่มืด พร้อมเติมอากาศ (ป้อนอากาศ สำหรับตู้ปลา อัตรา 5.8 ลิตรต่อนาที)
- นำไปตั้งกลางแจ้ง ในช่วงเวลา 10.00-14.00 น. (เดือนมกราคม 2561) ตั้งรีแอกเตอร์ พร้อมกัน 4 รีแอกเตอร์ ควบคุมอุณหภูมิ 30-32 องศาเซลเซียส
- เก็บตัวอย่างที่เวลาการฉายแสง 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 และ 360 นาที ตามลำดับ
- นำตัวอย่างที่เก็บได้ที่เวลาต่าง ๆ เข้าเครื่องหมุนเหวี่ยง ดูดส่วนใส กรองผ่านไนลอนไซริงค์ฟิลเตอร์ ขนาด 0.2 ไมโครเมตร
- ติดตามปริมาณสารไดโครโตฟอสด้วยเครื่อง HPLC โดยใช้ Diode array detector (DAD) เป็นตัวตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 220 นาโนเมตร
- การตั้งรีแอกเตอร์กับแสงอาทิตย์ ปราศจากตัวเร่ง (Photolysis)
- การตั้งรีแอกเตอร์ในที่ปราศจากแสง (Dark control)

ติดตามการย่อยสลายไดโครโตฟอสต์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC, Agilent Technology, Canada)

คอลัมน์ Synergi Max-RP C12 column (4.6×250 mm, 4 μm, Phenomenex) ที่ 40 °C

เฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) A = อะซิโตนไนไตรล์

เฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) B = น้ำปราศจากไอออน

ปริมาณในการฉีดสารตัวอย่าง 20 ไมโครลิตร

Diode array detector (DAD) เป็นตัวตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 220 นาโนเมตร

ตารางที่ 3.1 สภาวะ Gradient ของเครื่อง HPLC

เวลา (นาที)	อัตราการไหล (mL/min)	Acetonitrile (%)	Water (%)
0	0.7	40	60
10.00	0.7	100	0
15.00	0.7	100	0
15.01	0.7	40	0
20.00	0.7	40	0

ติดตามการผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการย่อยสลายไดโครโตฟอสต์ด้วยเครื่องไอออนโครมาโทกราฟี (Dionex 500 ion chromatograph)

ใช้คอลัมน์ Ion@PacAS11-HC (2×250 mm) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเฟสเคลื่อนที่จาก Automated potassium hydroxide eluent generator (EG40) โดยเริ่มจากความเข้มข้น 2.0 มิลลิโมลาร์ ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ ใช้เวลา 5 นาที เพิ่มขึ้นเป็น 20.0 มิลลิโมลาร์ ใช้เวลา 8 นาที ปริมาณการฉีดตัวอย่าง 25 ไมโครลิตร อัตราการไหล 0.25 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ใช้ Conductivity suppression detector เป็นตัวตรวจวัด