

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียโดยใช้สารดูดซับ

เป็นการวิจัยผสมกันทั้งเชิงคุณภาพ และการวิจัยเชิงปริมาณ มีขั้นตอนและวิธีการดำเนินการวิจัยดังนี้

1.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของหินพัมมิช

1.1.1 การเตรียมหินพัมมิช

1.) นำหินพัมมิช 100 กรัมมาใส่ในบีกเกอร์ขนาด 2 ลิตร ล้างหินพัมมิชด้วยน้ำธรรมดาเพื่อล้างเศษฝุ่นและสิ่งปนเปื้อนอื่นออกโดยทำการล้างหินทั้งสามชนิดด้วยน้ำธรรมดาจำนวน 3 รอบ โดยแต่ละรอบจะแช่ทิ้งไว้รอบละ 2 ชั่วโมง

2.) นำหินพัมมิชมาล้างด้วยน้ำจำนวน 3 รอบ โดยแต่ละรอบจะตั้งทิ้งไว้รอบละ 2 ชั่วโมง

3.) นำหินพัมมิชจากข้อ 3.4.1.2 มาล้างต่อโดยใช้เครื่อง Ultrasonic โดยแช่ในสารละลาย 0.001 M กรดไฮโดรคลอริก เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วล้างต่อด้วยน้ำกลั่น เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.) หินพัมมิชที่ล้าง กรองเอาน้ำออก แล้วหินพัมมิชที่ได้นำไปใส่บีกเกอร์ แล้วนำไปอบด้วยเครื่อง Oven ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ที่ตู้ดูดความชื้น

1.1.2 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของหินพัมมิช

1.) นำหินพัมมิชที่ผ่านการทำความสะอาด อบแห้ง บดจนละเอียด น้ำหนักโดยละเอียด (ประมาณ 0.5 – 0.6 กรัม) ลงในชามด้วยกระบือ

2.) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติมกรดซัลฟูริก

3.) เข้มข้น จำนวน 10 มิลลิลิตร เติมกรดไนตริกเข้มข้น จำนวน 10 มิลลิลิตร และเติมกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น จำนวน 5 มิลลิลิตรลงในด้วยกระบือ

4.) นำด้วยกระบือที่ตั้งในตู้ดูดควันแล้วนำไปตั้งบนอุปกรณ์ให้ความร้อนพร้อมทั้งกวนอย่างสม่ำเสมอโดยการใช้แท่งกวนแม่เหล็กช่วยในการกวนจนหินพัมมิชจะละลาย

- 5.) ถ้วยกระเบื้องลงจากอุปกรณ์ให้ความร้อน ตั้งทิ้งไว้จนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง
- 6.) เติมกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น จำนวน 20 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เข้มข้น 30 % ลงไป 30 มิลลิลิตร
- 7.) ปิดด้วยกระเบื้องด้วยกระจกนาฬิกา จากนั้นนำถ้วยกระเบื้องไปตั้งบนอุปกรณ์ให้ความร้อนจนกระทั่งตะกอนที่เหลือละลายหมด
- 8.) ยกถ้วยประเบื้องลงจากอุปกรณ์ให้ความร้อนตั้งทิ้งไว้จนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง
- 9.) นำสารละลายที่ได้มาเจือจางกับน้ำกลั่น DI ทำให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร ด้วยขวดปรับปริมาตรพลาสติกก่อนนำไปตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนัก และเทคนิคทางเคมีเพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของหินพัมมิช

1.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์

1.2.1 วิธีการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

- 1.) นำสารละลายมาตรฐานทองแดง สังกะสี ตะกั่ว และ แคดเมียมที่ความเข้มข้นอย่างละ 1,000 ppm นำสารละลายมาตรฐานเข้มข้นมาปรับความเข้มข้นให้ได้เป็น 10 เท่าของมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ได้แก่ สังกะสี 50 ppm ทองแดง 20 ppm แคดเมียม 0.3 ppm ตะกั่ว 2 ppm และปรอท 0.05 ppm ตามลำดับ
- 2.) ปรับค่า pH ของน้ำเสียสังเคราะห์ให้อยู่ในช่วง pH ระหว่าง 4.5-5.5 โดยถูกปรับจากสารละลายเจือจางโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือสารละลายเจือจางกรดไนตริก
- 3.) การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์ของหินพัมมิชและซีโอไลต์
- 4.) การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะ (แบบ continuous)
- 5.) ชั่งหินพัมมิช จำนวน 5 กรัม ลงในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 เซนติเมตร
- 6.) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ผ่านหินพัมมิช และเก็บน้ำเสียสังเคราะห์ที่ผ่านหินพัมมิสออกมา
- 7.) นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักที่เหลือด้วย ICP-OES
- 8.) การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนัก (แบบ batch)

- 9.) ชั่งหินพัมมิส 5 กรัม ลงในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 เซนติเมตร
- 10.) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาณ 100 mL ผ่านสารดูดซับ เก็บน้ำเสียรวมกับตัวดูดซับทิ้งไว้ 510 และ 15 นาที ก่อนเก็บน้ำเสียสังเคราะห์ที่ผ่านตัวดูดซับออกมา
- 11.) นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์หาปริมาณ โลหะหนักด้วยเครื่อง ICP-OES

1.2.2 การหาประสิทธิภาพในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียสังเคราะห์

1.) วิธีการเตรียมน้ำเสียสังเคราะห์

นำสารละลายมาตรฐานทองแดง สังกะสี ตะกั่ว ปรอท และ แคดเมียม ที่ความเข้มข้นอย่างละ 1,000 ppm นำสารละลายมาตรฐานเข้มข้นมาปรับความเข้มข้นให้ได้เป็น 10 เท่าของมาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ได้แก่ สังกะสี 50 ppm ทองแดง 20 ppm แคดเมียม 0.3 ppm ตะกั่ว 2 ppm และปรอท 0.05 ppm ตามลำดับ โดยค่า pH ของน้ำเสียสังเคราะห์อยู่ในช่วง pH ระหว่าง 4.5-5.5 ซึ่งถูกปรับจากสารละลายเจือจางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือสารละลายเจือจางกรดไนตริก

1.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนัก (แบบ continuous)

- 1.) ชั่งสารดูดซับ (หินพัมมิช เรซิน หรือหินพัมมิชพร้อมพอลิเมอร์) จำนวน 5 กรัม ลงในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 เซนติเมตร
- 2.) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ผ่านสารดูดซับ และเก็บน้ำเสียสังเคราะห์ที่ผ่านสารดูดซับออกมาทันที
- 3.) นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณ โลหะหนักที่เหลือด้วย ICP-OES

1.2.4 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนัก (แบบ batch)

- 1.) ชั่งสารดูดซับ 5 กรัม ลงในคอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.5 เซนติเมตร
- 2.) เติมน้ำเสียสังเคราะห์ ปริมาณ 100 mL ผ่านสารดูดซับ เก็บน้ำเสียรวมกับตัวดูดซับทิ้งไว้ 15 นาที ก่อนเก็บน้ำเสียสังเคราะห์ที่ผ่านตัวดูดซับออกมา
- 3.) นำสารละลายที่ได้มาวิเคราะห์หาปริมาณ โลหะหนักด้วยเครื่อง ICP-OES



1.3 การเตรียมเรซิน

1.3.1 นำ *p*-styrene sulfuric acid 15 กรัม ใส่ลงใน schlenk tube และเติมน้ำ 400 มิลลิลิตร

1.3.2 ใส่ cross - linker 0.05 กรัม และ benzoyl peroxide 0.01 g

1.3.3 ใส่ chain transfer agent ลงไป ในอัตราส่วน 1 : 500 (chain transfer agent :styrene) ผ่านในโตรเจนในสารละลายเป็นเวลา 5 นาที

1.3.4 นำ schlenk tube ใส่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 600 C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.3.5 นำไปกรองเอาเรซินออก และล้างเรซินโดยใช้ DI water

1.3.6 การเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่าง หินพัมมิช กับ สไตรีน

1.) นำ *p*-styrene sulfuric acid 15 กรัม ใส่ลงใน schlenk tube และเติมน้ำ 400 มิลลิลิตร

2.) ชั่งหินพัมมิช 15 กรัม ใส่ลงในหลอดทดลอง นำสไตรีน 10 g ผ่าน basic alumina เพื่อกำจัด inhibitor ออกไป ใส่ลงใน schlenk tube และเติม toluene 20 มิลลิลิตร

3.) ใส่ chain transfer agent ลงไป ในอัตราส่วน 1 : 500 (chain transfer agent :styrene) ผ่านในโตรเจนในสารละลายเป็นเวลา 5 นาที

4.) ใส่ chain transfer agent ลงไป ในอัตราส่วน 1 : 50 ปิดหลอดทดลองด้วย suba seal

5.) นำ schlenk tube ไปประเหยเอามอนอเมอร์ หรือตัวทำละลายออกและล้างเรซินโดยใช้ dichloromethane

6.) ล้างคอมโพสิตที่ได้โดยกำจัดมอนอเมอร์ที่ล้างออกด้วย dichloromethane

1.3.7 สังเคราะห์สาร methyl α -bromophenylacetate

1.) ชั่ง *N*-bromosuccinimide 3.56 กรัม และ benzoyl peroxide 0.49 g ลงในขวดก้นกลม 2 คอ

มิลลิลิตร ลงไป

- 2.) เติม carbon tetrachloride 50 mL และ methylphenyl acetate 3.00
- 3.) นำขวดกั่นกลมตั้ง reflux ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- 4.) จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองตะกอนของ succinimide แล้วล้างตะกอนด้วย carbon tetrachloride และนำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ
- 5.) นำ crude product มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการคอลัมโครมาโทกราฟี โดยใช้ diethyl และ hexane ในอัตราส่วน 1:9 เป็นตัวชะ
- 6.) นำสารละลายที่ได้ไประเหย จนได้ของเหลว methyl α -bromophenyl acetate
- 7.) $^1\text{H-NMR}$ (ppm) δ = 3.79 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 5.36 (1H, s, $-\text{S}(\text{Ph})\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$), 7.35-7.66 (5H, m, Ar-H)
- 8.) $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm) δ = 53.40 (CH), 77.15 ($-\text{OCH}_3$), 128.59, 128.66, 128.86, 129.27, 129.33, 134.34, 135.73, (CH of Ar), 168.79 (C=O)

1.3.8 สังเคราะห์สาร methyl 2-(2-methoxybenzodithiopyl)-2-phenylacetate (MoBDP)

- 1.) ชั่งเกลือแมกนีเซียม 1.18 กรัม ใส่ลงในขวดกั่นกลม 2 คอ ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 2.) เติม anhydrous tetrahydrofuran ที่กลั่นด้วยโลหะโซเดียม และ benzophenone แล้วค่อยๆ หยด 2-bromoanisole 3.00 มิลลิลิตร และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 20-30 นาที
- 3.) จากนั้นเติม carbon disulfide 1.50 mL อย่างช้าๆ ลงสารละลายและคนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4.) เติม methyl α -bromophenyl acetate 4.5 mL ลงในพลาสติก
- 5.) หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 80 °C เป็นเวลา ประมาณ 12 ชั่วโมง
- 6.) ปล่อยให้สารละลายให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เทสารละลายใส่ลงในกรวยแยกแล้วเติม diethyl ether ลงในกรวยแยกเพื่อแยกสารอินทรีย์ ทำการสกัดซ้ำ 3 ครั้ง นำสารอินทรีย์ที่ได้จากการแยกทั้ง 3 ซ้ำ มารวมกัน แล้วนำไปเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ

7.) นำ crude product ผ่านคอลัมน์ ใช้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ระหว่าง diethyl ether กับ hexane ในอัตราส่วน 1:9 เป็นตัวชะและนำผลึกที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างด้วย X-ray single crystallography

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) δ = 3.77 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.82 (3H, s, Ar-OCH_3), 5.74 (1H, s, $-\text{S(Ph)CH-CO}_2\text{Me}$), 6.91-6.95 (8H, m, Ar-H), 7.36-7.49 (2H, dd, $J = 7.71$ Hz, $-\text{SC(Ar-H)S-}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm) δ = 53.13 (CH), 58.86 (O-CH_3), 120.42, 128.79, 128.81, 128.86, 129.03, 129.17, 132.06, 133.38, 134.81, (CH of Ar), 155.16 (S-C), 169.47 (C=O), 225.93 (CS_2)

FTIR (cm^{-1}) 1743 (C=O), 1485-1431 (Ar), 1278 (C=S), 1151 (C-O), 748 (C-S)

1.3.9 สังเคราะห์สาร methyl 2-(4-methoxybenzodithiopyl)-2-phenylacetate (MpBDP)

1.) ชั่งเกลือดีแมกนีเซียม 0.55 g ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 2 คอ ขนาด 150 mL

2.) เติม anhydrous tetrahydrofuran ที่กลั่นด้วยโลหะโซเดียม และ benzophenone ลงไป 70 mL ค่อยๆ หยด 4-bromoanisole 2.70 mL และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 20-30 นาที

3.) เติม carbon disulfide 1.25 mL อย่างช้าๆ และคนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.) เติม methyl α -bromophenyl acetate 3.50 มิลลิลิตร ให้ความร้อนกับสารละลายจนอุณหภูมิถึง 80°C เป็นเวลา ประมาณ 12 ชั่วโมง

5.) ปล่อยสารละลายให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เทสารละลายใส่ลงในกรวยแยกแล้วเติม diethyl ether ลงในกรวยแยกเพื่อแยกสารอินทรีย์ ทำการสกัดซ้ำ 3 ครั้ง นำสารอินทรีย์ที่ได้จากการแยกทั้ง 3 ซ้ำ มารวมกัน แล้วนำไปเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ

6.) นำ crude product ผ่านคอลัมน์ ใช้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ระหว่าง diethyl ether กับ hexane ในอัตราส่วน 1:9 เป็นตัวชะและนำผลึกที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างด้วย X-ray single crystallography

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) δ = 3.82 (3H, s, O-CH₃), 5.78 (1H, s, -S(Ph)CH-CO₂Me), 6.84-7.50 (8H, m, Ar-H), 8.10 (2H, dd, J = 8.99 Hz, -SC(Ar-H)S-)

$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm) δ = 53.14 (CH), 55.57 (Ar-O-CH₃) 58.47 (O-CH₃), 128.86, 129.06, 129.19, 133.54, 136.99, (CH of Ar), 164.00 (S-C), 169.65 (C=O), 223.10 (CS₂)

FTIR (cm⁻¹) 1745 (C=O), 1602-1315 (Ar), 1265 (C=S), 1149 (C-O), 696 (C-S)