

การศึกษาเสถียรภาพและประสิทธิภาพการใช้งานของอนุภาคดูดซับ ที่เป็นสารแม่เหล็กสำหรับวิเคราะห์ฟอสเฟตปริมาณน้อยในน้ำ Stability and Performance of Magnetic Particles for Trace Analysis of Phosphate in Waters

วันประเสริฐ พุทวงค์ และกมลทิพย์ เสรีนนท์ชัย*

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

พนิดา พรหมพิณี, ดวงกมล วิบูลย์รัตนศรี และสุพล มนะเกษตรธาร

ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Vanpaseuth Phouthavong and Kamonthip Sereenonchai*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Panida Prompinit, Duangkamon Viboonratanasri, Supone Manakasettharn

National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency,

Thailand Science Park, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเสถียรภาพและประสิทธิภาพในการใช้อนุภาคแม่เหล็กชนิดแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) เป็นอนุภาคดูดซับในเทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมีเพื่อใช้สกัดฟอสเฟตจากตัวอย่างน้ำ จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบแถบดูดกลืนที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของ Fe_3O_4 ของการสั่นระหว่างพันธะ Fe-O ที่เลขคลื่นในช่วง 570-580 cm^{-1} การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคที่เตรียมขึ้นจากการสังเคราะห์ 5 ชุดการทดลอง ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสง ให้ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานอยู่ในช่วง 30.3 ± 23.3 ถึง 87.4 ± 61.6 ไมโครเมตร เมื่อนำอนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ที่ได้มาทดสอบการใช้งานภายใต้สภาวะทางเคมีที่พัฒนาขึ้นสำหรับการสกัดฟอสเฟต โดยใช้สารละลายมาตรฐานฟอสเฟต 1.2 ไมโครกรัมฟอสฟอรัสต่ออนุภาค 2 มิลลิกรัม และศึกษาผ่านกระบวนการดูดซับซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายสภาวะกรด pH 3.0 เป็นเวลา 15 นาที แล้วผ่านกระบวนการคายซับด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 นาที พบว่าอนุภาค Fe_3O_4 มี

ประสิทธิภาพการดูดซับ 4.9 ± 0.6 มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อกรัม การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นระหว่างชุดการทดลองนั้นให้ประสิทธิภาพร้อยละของการสกัดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ณ ระดับความเชื่อมั่น 95 % ด้วยการวิเคราะห์ทางสถิติแบบ ANOVA test ($F_{\text{stat}} 2.04 < F_{\text{crit}} 3.48$) และมีความเที่ยงในการสกัดสูง (RSD = 4.2 %, $n = 15$) อนุภาคที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถใช้สารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 3.0 ล้างเพื่อคืนสภาพการใช้งานและนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อยถึง 100 ครั้ง นอกจากนี้ยังสามารถเก็บอนุภาค Fe_3O_4 ไว้ใช้งานได้อย่างน้อย 4 เดือน ในที่แห้ง ณ อุณหภูมิห้อง

คำสำคัญ : อนุภาคแม่เหล็ก; แมกนีไทต์; ความเสถียรและประสิทธิภาพ; การสกัดฟอสเฟต

Abstract

This work focused on the stability and performance of magnetite (Fe_3O_4) as a magnetic solid-phase extraction for trace analysis of phosphate in aqueous sample. Fe_3O_4 particle was synthesized by the chemical co-precipitation method and confirmed by FT-IR spectroscopy. The FT-IR spectrum of the synthesized Fe_3O_4 showed the characteristic peak in the region of $570\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ corresponding to Fe-O vibration. Size distribution of Fe_3O_4 was measured by laser scattering technique. The results varied from 30.3 ± 23.3 to $87.4 \pm 61.6\ \mu\text{m}$ for 5 representative batches. The synthesized Fe_3O_4 was then tested its performance with our developed extraction method for phosphate analysis. Standard phosphate content of $1.2\ \mu\text{gP}$ and $2\ \text{mg}\ \text{Fe}_3\text{O}_4$ was used as the test sample. Under acidic condition (pH 3.0), phosphate ion was adsorbed onto the surface of Fe_3O_4 for 15 min to reach maximum adsorption. Subsequently, desorption process occurs within 1 min only using $1.00\ \text{mL}$ of $1.5\ \text{mol/L}\ \text{NaOH}$. The synthesized Fe_3O_4 performed adsorption capacity about $4.9 \pm 0.6\ \text{mgP/g}$. Moreover, the batch-to-batch consistency showed no significant extraction efficiency among them by statistical analysis with ANOVA test at 95 % confident level ($F_{\text{stat}} 2.04 < F_{\text{crit}} 3.48$). The reproducible extraction was good with the average RSD of 4.2 % ($n = 15$) even though particle sizes were varied between batch-to-batch. In addition, the Fe_3O_4 can be reused at least 100 times by washing with acetate buffer pH 3.0 between samples. Under ambient temperature and dry storage condition, the Fe_3O_4 was effectively used at least 4 months without diminished extraction efficiency.

Keywords: magnetic particle; magnetite; stability and performance; extraction of phosphate

1. บทนำ

การวิเคราะห์ทางเคมีนั้น การเตรียมตัวอย่างเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญยิ่งในกระบวนการวิเคราะห์ เนื่องจากสามารถกำจัดหรือลดสิ่งรบกวน ทำ

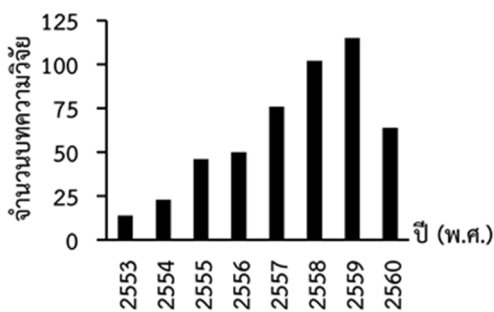
ให้ตัวอย่างสะอาดขึ้น และเพิ่มความเข้มข้นของสารที่สนใจได้ในคราวเดียวกัน วิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง (solid-phase extraction, SPE) ซึ่งอาศัยสมบัติการดูดซับ (adsorption) หรือการแบ่งการ

ละลาย (partition) สารที่สนใจออกจากตัวอย่างมาอยู่บนตัวดูดซับเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย หากเปรียบเทียบกับ การสกัดด้วยตัวดูดซับที่เป็นของเหลว (liquid-liquid extraction, LLE) พบว่า SPE ให้ประสิทธิภาพการสกัดและการเพิ่มความเข้มข้นสูง ใช้ตัวทำละลายที่เป็นพิษปริมาณน้อยกว่า และแยกตัวดูดซับออกจากสารละลายตัวอย่างได้ง่าย ส่งผลให้มีการพัฒนาชนิดตัวดูดซับที่เป็นของแข็งเป็นไปอย่างต่อเนื่องและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

อนุภาคดูดซับที่เป็นสารแม่เหล็กหรือเรียกสั้น ๆ ว่าอนุภาคแม่เหล็กนั้น ได้นำมาใช้เป็นตัวดูดซับในวิธีการสกัดด้วยอนุภาคของแข็งแม่เหล็ก (magnetic solid-phase extraction, MSPE) อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน (รูปที่ 1) โดยเฉพาะอย่างยิ่งอนุภาคแมกนีไทต์ (Fe_3O_4) [1] เนื่องจากมีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย [2-4] การสังเคราะห์และดัดแปรพื้นผิวทำได้ง่าย ให้ประสิทธิภาพการสกัดสูงและรวดเร็วเพราะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวกับปริมาตรสารละลายมาก กระจายตัวได้ดีในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย และมีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติกทำให้ตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กจากภายนอกได้ดี ซึ่งเป็นสมบัติโดดเด่นที่ทำให้การแยกอนุภาคตัวดูดซับออกจากสารละลายเป็นไปอย่างง่ายตายเพียงอาศัยการวางแท่งแม่เหล็กข้างภาชนะก่อนเทแยกสารละลายออกไป (magnetic decantation)

สมบัติดังกล่าวทำให้มีงานวิจัยด้านสิ่งแวดล้อมที่นำอนุภาค Fe_3O_4 มาประยุกต์ใช้ทั้งการพัฒนาเป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการต่าง ๆ ออกจากแหล่งน้ำ [5-9] และการพัฒนาเป็นตัวดูดซับเพื่อสกัดและเพิ่มความเข้มข้นในการตรวจวัดสารสำคัญที่มีปริมาณต่ำในแหล่งน้ำ สำหรับเป็นวิธีติดตามเพื่อป้องกันปริมาณที่สูงเกินกำหนด [10,11] โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหาการเจริญเติบโตของพืชและแพลงก์ตอน

พืชอย่างยับยั้ง (eutrophication) ซึ่งเป็นมลภาวะทางน้ำที่เป็นปัญหาเรื้อรังจากการมีปริมาณธาตุอาหารของพืชปนเปื้อนอยู่ในปริมาณสูง โดยฟอสฟอรัสในรูปฟอสเฟตละลาย ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) เป็นหนึ่งในธาตุอาหารที่ก่อปัญหานี้หากมีปริมาณเกินกว่า 0.1 มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตร [12] ทำให้นักวิทยาศาสตร์พยายามพัฒนาวิธีแก้ไขและวิธีตรวจวัดฟอสฟอรัสปริมาณต่ำในหลากหลายรูปแบบ เช่น การพัฒนาวิธีตรวจวัดที่มีสภาพไวสูง [13-17] การใช้วิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับแบบของเหลว [18-21] และตัวดูดซับแบบของแข็งดั้งเดิมที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก [22-25] รวมถึงการประยุกต์ใช้อนุภาคแม่เหล็ก Fe_3O_4 ที่ปราศจากการดัดแปรพื้นผิวในการดูดซับฟอสเฟตออกจากแหล่งน้ำ [5,6] และการพัฒนาวิธีตรวจวัดฟอสเฟตปริมาณต่ำด้วยอนุภาค Fe_3O_4 โดยตรง [10] ซึ่งประสิทธิภาพการดูดซับ (adsorption capacity) ชิดจำกัดความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดสัญญาณได้ (LOD) และการใช้ซ้ำ (reusability) ได้สรุปไว้ในตารางที่ 1



รูปที่ 1 การใช้ออนุภาคดูดซับแม่เหล็กเพื่อการสกัดและการเพิ่มความเข้มข้นตัวอย่างที่เผยแพร่ในวารสารนานาชาติในช่วง พ.ศ. 2553-2560 คำสำคัญในการสืบค้นประกอบด้วย magnetic, extraction, preconcentration (สืบค้นจากฐานข้อมูล Scopus เมื่อวันที่ 15 ก.ค. 2560)

ตารางที่ 1 การประยุกต์ใช้ออนุภาค Fe_3O_4 โดยตรงและแบบดัดแปรพื้นผิว สำหรับกำจัดหรือวิเคราะห์ฟอสเฟต ปริมาณต่ำในตัวอย่างน้ำ

| ชนิดอนุภาคแม่เหล็ก [อ้างอิง] | เทคนิคตรวจวัด | วัตถุประสงค์ การใช้งาน | ประสิทธิภาพ การดูดซับ (มิลลิกรัม ฟอสฟอรัสต่อกรัม อนุภาค) | LOD* | การใช้ซ้ำ (ครั้ง) |
|--|-----------------------|---------------------------|---|------|------------------------------------|
| Fe_3O_4 [10] | Vis spectrophotometry | trace analysis | ไม่รายงาน | 0.31 | ไม่รายงาน |
| Fe_3O_4 [5] | ICP-OES | removal | 3.65 | - | 3 |
| Fe_3O_4 [6] | Vis spectrophotometry | removal | 27.15 | - | ใช้ซ้ำได้ แต่ไม่ ระบุจำนวนครั้ง |
| Humic acid coated Fe_3O_4 [26] | Ion-chromatography | removal | 28.9 | - | ไม่รายงาน |
| SDS-based Fe_3O_4 modified with citric acid [27] | Vis spectrophotometry | removal | 2.50 | - | 5 |
| $Fe_3O_4@ZrO_2$ [28] | ไม่ระบุ | removal | 42.19 | - | ใช้ซ้ำได้ แต่ไม่ ระบุจำนวนครั้ง |

*LOD คือ ขีดจำกัดความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดสัญญาณได้ (ไมโครกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตร)

แม้ว่างานวิจัยที่ใช้ออนุภาคแม่เหล็กในการตรวจวัดฟอสเฟตนั้นจะมีการยืนยันโครงสร้าง สันฐานวิทยา และรายงานประสิทธิภาพการดูดซับของอนุภาคไว้ก็ตาม แต่จากการสืบค้นข้อมูลนั้นพบว่าจะยังไม่มีรายงานความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่เกิดจากการสังเคราะห์ต่างชุดการทดลองกันว่าส่งผลกับประสิทธิภาพการตรวจวัดปริมาณหรือไม่ รวมถึงความสามารถในการใช้ซ้ำและเสถียรภาพในการเก็บรักษาที่ยังไม่มีการศึกษามากนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจตรวจสอบผลการใช้งานของอนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ เพื่อขยายข้อมูลการใช้งานให้กว้างขึ้นสำหรับเป็นตัวสกัดฟอสเฟตจากน้ำตัวอย่าง ซึ่งงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการสกัดและเพิ่มความเข้มข้นที่เหมาะสมควบคู่ไปด้วย เพื่อพัฒนาต่อ

ไปสู่ระบบการวิเคราะห์ปริมาณที่เป็นอัตโนมัติในอนาคต

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 สารเคมีและเครื่องแก้ว

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยเป็นเกรดสำหรับวิเคราะห์ (analytical grade) ทั้งหมด และใช้น้ำปราศจากไอออน (ELGASTAT UHQ PS, ELGA, อังกฤษ) ตลอดการศึกษา เครื่องแก้วทั้งหมดล้างด้วยน้ำยาล้างปราศจากฟอสเฟต (TEEPOL, Sherwood, ประเทศไทย) เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของฟอสเฟตที่มาจากน้ำยาล้างเครื่องแก้ว

2.1.1 สารเคมีและการสังเคราะห์อนุภาคแมกนีไทต์ (Fe_3O_4)

การสังเคราะห์อนุภาค Fe_3O_4 ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี (chemical coprecipitation) ซึ่งดัดแปลงจากงานวิจัยของ Jang และคณะ [29] โดยเริ่มจากการผสมไอออน (II) คลอไรด์เตตระไฮเดรต ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, Sigma-Aldrich, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) หนัก 1.0 กรัม กับไอออน (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) หนัก 2.7 กรัม (อัตราส่วน Fe(II) 1 โมล ต่อ Fe(III) 2 โมล) ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วเทสารละลายผสมที่ได้อลงในขวดก้นกลมสามคอ จุ่มขวดลงในอ่างน้ำมันที่วางบนเครื่องให้ความร้อน (MR Hei-Tec, Heidolph, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) พร้อมทั้งผ่านแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายและกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (MR Hei-Tec, Heidolph, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) ตลอดเวลา เมื่ออุณหภูมิถึง 80 องศาเซลเซียส จึงเติมสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 30 % (NH_4OH , Carlo Erba, สาธารณรัฐอิตาลี) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงไปอย่างช้า ๆ แล้วทิ้งไว้ 20 นาทีเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ จากนั้นล้างอนุภาคที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่า pH ของสารละลายที่ได้จากการล้างเป็นกลาง แล้วใช้แม่เหล็กภายนอกดึงดูดอนุภาคไว้เพื่อเทสารละลายทิ้ง ล้างอนุภาคอีกครั้งด้วยเอทานอลแอบโซลูท (C_2H_5OH , Carlo Erba, สาธารณรัฐอิตาลี) แล้วนำเข้าสู่ตูบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้อนุภาค Fe_3O_4 แห้ง และเก็บใส่ขวดแก้วขนาดเล็กในโถดูดความชื้น ซึ่งการสังเคราะห์แต่ละครั้งจะได้อนุภาค Fe_3O_4 ประมาณ 1 กรัม

2.1.2 สารเคมีและการเตรียมสารละลายสำหรับวิเคราะห์ฟอสเฟต

เปิดสารละลายฟอสเฟตเข้มข้น 0.40

มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตรในอะซิเตดบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร (pH 3.0) มา 3.00 มิลลิลิตร (KH_2PO_4 , Merck, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) ลงในขวดแก้วขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.4 เซนติเมตร สูง 3.3 เซนติเมตร) ที่บรรจุอนุภาค Fe_3O_4 2 มิลลิกรัม จะทำให้ได้สารละลายฟอสเฟตเข้มข้น 1.2 ไมโครกรัมฟอสฟอรัสในสารละลายอะซิเตดบัฟเฟอร์ pH 3.0 บนอนุภาค เป็นตัวแทนในการศึกษา

การเตรียมสารละลายรีเอเจนต์รวม (combined reagent) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ตามวิธีมาตรฐาน [30] สำหรับวิเคราะห์ฟอสเฟตด้วยการทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำเงินหรือฟอสโฟโมลิบดีนัมบลู (phosphomolybdenum blue) ประกอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.5 โมลต่อลิตร (H_2SO_4 , RCI Labscan, ราชอาณาจักรไทย) สารละลายโพแทสเซียมแอนติโมนีตาร์เตตระไฮเดรต ($C_4H_4KO_7Sb \cdot \frac{1}{2}H_2O$, Carlo Erba, สาธารณรัฐอิตาลี) เข้มข้น 2.74 กรัมต่อลิตร แอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Carlo Erba, สาธารณรัฐอิตาลี) เข้มข้น 40 กรัมต่อลิตร และกรดแอสคอร์บิก ($C_6H_8O_6$, Carlo Erba, สาธารณรัฐอิตาลี) เข้มข้น 17.6 กรัมต่อลิตร ผสมกันในอัตราส่วน 10:1:3:6 โดยปริมาตร

การเตรียมสารละลายอะซิเตดบัฟเฟอร์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร (pH 3.0) ปริมาตร 1 ลิตร ทำโดยตวงกรดอะซิติกเข้มข้น (glacial CH_3COOH , RCI Labscan, ราชอาณาจักรไทย) ประมาณ 5.8 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 1 ลิตร ซึ่งมีน้ำบรรจุอยู่ประมาณ 900 มิลลิลิตร แล้วใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปรับ pH จนได้ pH 3.0 แล้วใช้น้ำปรับปริมาตรให้ครบ 1 ลิตร สารละลายนี้เป็นตัวทำละลายสารละลายมาตรฐานฟอสเฟตซึ่งจะทำหน้าที่ปรับสภาพพื้นผิวอนุภาค Fe_3O_4 ให้มีประจุบวกและใช้ล้าง

คืนสภาพอนุภาคให้กลับมาใช้งานได้อีกครั้ง

การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำโดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ หนัก 50 กรัม (NaOH, Ajax Finechem, นิวซีแลนด์) ลงในบีกเกอร์ แล้วเติมน้ำจนครบ 250 มิลลิลิตร ใช้เตรียมสารละลายตัวชะที่ความเข้มข้นเจือจางด้วยการนำมาเจือจางด้วยน้ำในปริมาณที่เหมาะสม

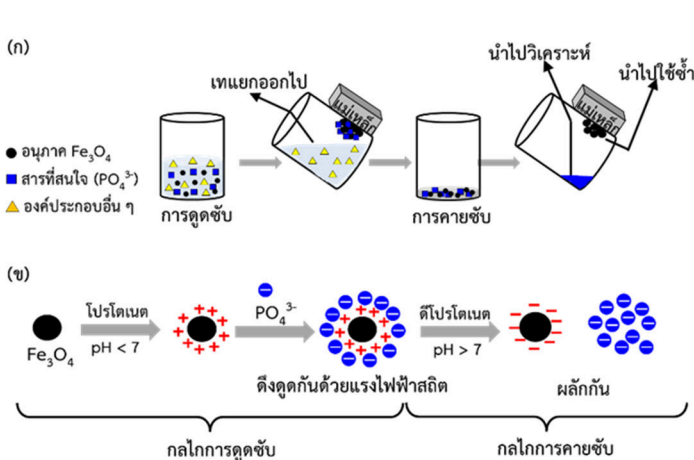
2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และขนาดของอนุภาค Fe_3O_4

ใช้เทคนิค FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer, Nicolet 6700 FT-IR, Thermo Scientific, สหรัฐอเมริกา) สำหรับตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันสำคัญที่บ่งบอกถึงเอกลักษณ์เฉพาะของ Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี KBr pellet และใช้เทคนิคการกระเจิงแสง (static laser scattering particle size distribution analyzer, LA-950V2, HORIBA, ญี่ปุ่น) เพื่อวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค

2.2.2 การศึกษาปัจจัยการสกัดและประสิทธิภาพของอนุภาค Fe_3O_4

ใช้วิธีการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็งที่เป็นสารแม่เหล็กที่กระจายตัวในสารละลายตัวอย่าง (dispersive magnetic solid phase extraction, d-MSPE) ในการศึกษา (ยกเว้น วิธีศึกษาการใช้ซ้ำที่แบบบรรจุอนุภาคในคอลัมน์ขนาดเล็ก) การดำเนินการวิจัยประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก (รูปที่ 2ก) ได้แก่ ขั้นตอนการดูดซับฟอสเฟตแอนไอออน (PO_4^{3-}) บนอนุภาค Fe_3O_4 เพื่อแยกแม่เหล็กต่าง ๆ ออกจากสารที่สนใจ และขั้นตอนการคายซับฟอสเฟตแอนไอออนออกจากอนุภาคด้วยปริมาตรสารละลายตัวชะน้อย ๆ เพื่อเพิ่มความเข้มข้นในการวิเคราะห์ โดยกลไกการดูดซับและการคายซับจะเกิดขึ้นผ่านแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตระหว่างฟอสเฟตแอนไอออนกับประจุบนพื้นผิวของอนุภาค Fe_3O_4 ซึ่งแปรเปลี่ยนตาม pH ของสารละลาย [10] ดังรูปที่ 2ข หากสารละลายมีสภาวะกรด ($pH < 7.0$) จะเกิดการโปรโตเนตที่พื้นผิวอนุภาคให้มีสภาพประจุบวก ($Fe-OH + H^+ \leftrightarrow Fe-OH_2^+$) ทำให้เกิดการดูดซับฟอสเฟตแอนไอออน และหากสารละลายมีสภาวะเบส ($pH > 7.0$) จะเกิดการดีโปรโตเนตซึ่งจึงแสดงสภาพประจุลบ ($Fe-OH \leftrightarrow Fe-O^- + H^+$) ทำให้ฟอสเฟตแอนไอออนถูกผลักออกจากอนุภาค



รูปที่ 2 (ก) กระบวนการสกัดฟอสเฟตแอนไอออนด้วยอนุภาคแม่เหล็กและการแยกอนุภาคออกจากสารละลายด้วยแรงแม่เหล็กภายนอก (magnetic decantation) และ (ข) กลไกการดูดซับและการคายซับฟอสเฟตแอนไอออนบนอนุภาค Fe_3O_4 ด้วยแรงไฟฟ้าสถิต

งานวิจัยนี้จึงใช้สารละลายฟอสเฟตที่เตรียมในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 3.0 [10] เป็นตัวแทนของสารละลายตัวอย่างเพื่อให้เกิดการดูดซับบนพื้นผิวอนุภาค และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตรในการคายซับ อย่างไรก็ตาม การศึกษาประสิทธิภาพและความเสถียรของอนุภาคในงานวิจัยนี้ส่วนใหญ่ใช้ค่าร้อยละการกลับคืนของการสกัดเป็นข้อมูลประเมินผล ซึ่งได้จากการนำค่าการดูดกลืนแสงก่อนสกัดและหลังสกัดมาคำนวณตามสมการที่ 2 และ 3 ดังนั้นสารละลายฟอสเฟตก่อนการสกัดและหลังการสกัดที่นำมาทำปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบลูจะถูกปรับสภาพให้เป็นกลาง เพื่อไม่ให้ pH ของสารละลายที่ต่างกันส่งผลต่อปฏิกิริยา รวมทั้งใช้น้ำปราศจากไอออนปรับปริมาตรให้มีปริมาตรสุทธิเท่ากันเป็น 5.00 มิลลิลิตร ก่อนทดสอบผลผลิตผลิตภัณฑ์สีน้ำเงินที่เกิดขึ้นลงในไมโครคิวเวต (ทางผ่านของแสง 10 มิลลิเมตร ปริมาตรภายใน 700 ไมโครลิตร Hellma, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) เพื่อตรวจวัดผลผลิตผลิตภัณฑ์สีน้ำเงินด้วยเครื่องวิซิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ (V-1200, Mapada, สาธารณรัฐประชาชนจีน) ที่ความยาวคลื่น 890 นาโนเมตร

2.2.3 การศึกษาเวลาในการดูดซับและการคายซับ

ปีเปตสารละลายมาตรฐานฟอสเฟตเข้มข้น 0.40 มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตร ปริมาตร 3.00 มิลลิลิตรลงในขวดแก้วขนาดเล็ก ที่บรรจุด้วยอนุภาค Fe_3O_4 หนัก 2 มิลลิกรัม (คิดเป็น 1.2 ไมโครกรัมฟอสฟอรัสต่ออนุภาค 2 มิลลิกรัม) แล้วเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารละลายแบบแนวนอน (GFL 3006, Gesellschaft für Labortechnik, สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน) ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เพื่อศึกษาเวลาในการดูดซับเป็นเวลา 1, 3, 5, 7, 15 และ 30 นาที จากนั้นตรึงอนุภาคไว้ด้วยแรงแม่เหล็กภายนอกเพื่อแยกสารละลายทิ้งไป แล้วชะอนุภาคด้วยสารละลาย

โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร เป็นเวลา 5 นาที ที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปทำปฏิกิริยาโมลิบดีนัมบลู เพื่อวัดค่าดูดกลืนแสงซึ่งจะแปรตรงกับ ความเข้มข้นของฟอสเฟตที่ถูกดูดซับได้ในข้างต้น ส่วนการศึกษาเวลาการคายซับนั้น ทดลองในลักษณะเดียวกัน โดยกำหนดเวลาในการดูดซับไว้ที่ 15 นาที และศึกษาเวลาในการคายซับตั้งแต่ 1 ถึง 10 นาที

2.2.4 การศึกษาผลความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่อการคายซับ

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร นำมาใช้ศึกษาประสิทธิภาพการคายซับฟอสเฟตไอออนออกจากอนุภาค Fe_3O_4 ภายใต้สภาวะการดูดซับปริมาณฟอสเฟต 1.2 ไมโครกรัมฟอสฟอรัสต่ออนุภาค 2 มิลลิกรัม กำหนดเวลาการเขย่าและความเร็วรอบคงที่ คือ 5 นาที และ 200 รอบต่อนาที ตามลำดับ

2.2.5 การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับสูงสุดของอนุภาค Fe_3O_4 (adsorption capacity)

ปีเปตสารละลายมาตรฐานฟอสเฟตความเข้มข้นเริ่มต้น (C_0) 10.00 มิลลิกรัมฟอสฟอรัสต่อลิตรในบัฟเฟอร์ pH 3.0 ปริมาตร 3 มิลลิลิตร (V) ลงในขวดแก้วขนาดเล็กที่บรรจุอนุภาค Fe_3O_4 หนัก 5 มิลลิกรัม (m) จากนั้นนำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารละลายแบบแนวนอนที่ความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที แล้วแยกอนุภาคออกจากสารละลายด้วยอำนาจแม่เหล็กภายนอก ปีเปตสารละลายนี้มา 1.50 มิลลิลิตร เพื่อนำไปทำปฏิกิริยาตามวิธีโมลิบดีนัมบลูและวัดค่าการดูดกลืนแสง นำค่าการดูดกลืนที่ได้ไปคำนวณเป็นความเข้มข้นด้วยกราฟมาตรฐานที่สร้างขึ้นจากสารละลายมาตรฐานฟอสเฟตที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ด้วยวิธีนี้จะทำให้ทราบปริมาณ

ฟอสเฟตที่ไม่ถูกดูดซับบนอนุภาคและยังเหลืออยู่ในสารละลาย ณ เวลาสมดุล (C_e) การคำนวณหา adsorption capacity (q_e) แสดงในสมการที่ 1

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \dots\dots\dots (1)$$

2.2.6 การทดสอบผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาค Fe_3O_4 ต่อประสิทธิภาพในการสกัดฟอสเฟต

การสังเคราะห์อนุภาค Fe_3O_4 ด้วยการตกตะกอนร่วมทางเคมีเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย เนื่องจากสภาวะการสังเคราะห์เกิดในสารละลายผสมที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย อุณหภูมิไม่สูงนัก (20-90 องศาเซลเซียส) ทำภายใต้ความดันบรรยากาศ และอนุภาคที่สังเคราะห์มีการกระจายขนาดค่อนข้างแคบ (relative mono-dispersed particles) [3] อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ต่างชุดการทดลองหรือภายในชุดการทดลองเดียวกัน นั้น ย่อมมีโอกาสได้ขนาดของอนุภาคที่ไม่เท่ากันเกิดขึ้น เพื่อตรวจสอบผลของขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นที่มีต่อการนำไปใช้สกัดฟอสเฟตสำหรับวิเคราะห์ปริมาณต่อไป ในงานวิจัยนี้จึงเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสกัดฟอสเฟตด้วยอนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น 5 ชุดการทดลอง โดยในแต่ละชุดการทดลองจะทำซ้ำ 3 ครั้ง แล้วใช้ค่าประสิทธิภาพร้อยละการกลับคืนของการสกัด (% extraction recovery) ซึ่งบ่งบอกร้อยละของฟอสเฟตที่ถูกสกัดออกมาได้ในแต่ละชุดการทดลอง (คำนวณได้จากสมการที่ 2 และสมการที่ 3) มาเปรียบเทียบกันด้วยสถิติแบบ ANOVA test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

ร้อยละการกลับคืนของการสกัด = (ร้อยละประสิทธิภาพการคายซับ ÷ ร้อยละประสิทธิภาพการดูดซับ) × 100(2)

ร้อยละการกลับคืนของการสกัด = $\{[Abs_2 \div (Abs_0 - Abs_1) \times 100] \div [(Abs_0 - Abs_1) \div Abs_0 \times 100]\} \times 100 \dots\dots\dots (3)$

เมื่อ Abs_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนฟอสเฟตสีน้ำเงินก่อนการดูดซับบนอนุภาค, Abs_1 คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนฟอสเฟตสีน้ำเงินที่เหลือในสารละลายหลังการดูดซับ, Abs_2 คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนฟอสเฟตสีน้ำเงินที่ถูกชะด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์, $Abs_0 - Abs_1$ คือ ปริมาณฟอสเฟตที่ถูกดูดซับอยู่บนอนุภาค

ทุกชุดการทดลองจะถูกศึกษาภายใต้กระบวนการดูดซับและกระบวนการคายซับแบบเดียวกัน ดังนี้ สารมาตรฐานฟอสเฟตปริมาณ 1.2 ไมโครกรัม ฟอสฟอรัสต่ออนุภาค 2 มิลลิกรัม เขย่าด้วยความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที (ขั้นตอนดูดซับ) และ 1 นาที (ขั้นตอนคายซับ)

2.2.7 การทดสอบระยะเวลาในการเก็บรักษาอนุภาค Fe_3O_4

ใช้อนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นหนึ่งชุดการทดลองเป็นตัวแทนในการศึกษา โดยนำอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่ (วันที่ 1) มาทดสอบเพื่อหาครีโอละการกลับคืนของการสกัด โดยสกัด 3 ซ้ำ ในหนึ่งวัน ทดสอบ (ใช้สภาวะการทดลองเหมือนหัวข้อการทดสอบผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาค Fe_3O_4 ต่อประสิทธิภาพในการสกัดฟอสเฟต) อนุภาคที่เหลือเก็บใส่ขวดแก้วไว้ในโถดูดความชื้น ณ อุณหภูมิห้อง จากนั้นทุก 30 วัน แบ่งอนุภาคออกมา 2 มิลลิกรัม เพื่อทดสอบร้อยละการกลับคืนของการสกัดอีกครั้ง และทดลองเช่นเดิมจนครบ 120 วัน

2.2.8 การทดสอบการใช้ซ้ำของอนุภาค Fe_3O_4

เพื่อป้องกันการสูญหายของอนุภาคจากการทำซ้ำและเป็นการศึกษาเบื้องต้นในการพัฒนาต่อไปสำหรับการวิเคราะห์แบบออนไลน์ ในการศึกษานี้จึงออกแบบวิธีทดลองด้วยการบรรจุอนุภาค Fe_3O_4 ปริมาณ 2 มิลลิกรัม เข้าไปในคอลัมน์ขนาดเล็ก (กว้าง

2 มิลลิเมตร x ยาว 25 มิลลิเมตร x ลึก 0.2 มิลลิเมตร) ที่สร้างจากแผ่นอะคริลิกและวางก้อนแม่เหล็กไว้ด้านใต้ คอลัมน์เพื่อตรึงอนุภาค Fe_3O_4 ไว้ ปลายทั้ง 2 ด้านของคอลัมน์ถูกเจาะรูเพื่อเชื่อมต่อกับปั๊มลูกกลิ้ง (IS7610, Ismatec, สมาพันธ์รัฐสวิส) สำหรับควบคุมอัตราการไหลของสารละลายต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดสอบ

ขั้นตอนการศึกษาเริ่มจากนำสาร

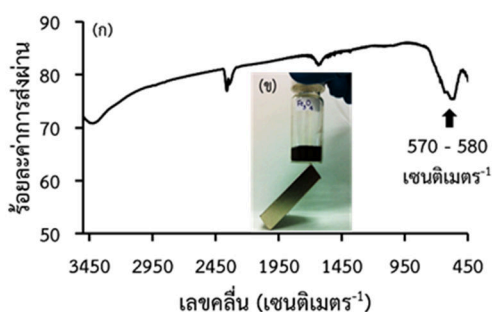
ละลายมาตรฐานฟอสเฟต เข้มข้น 0.40 มิลลิกรัม ฟอสฟอรัสในบัฟเฟอร์ pH 3.0 แบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งทำปฏิกิริยาโพลีตินัมบลูเพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงก่อนการดูดซับ (Abs_0) ส่วนที่สองนำมา 3.00 มิลลิลิตร เพื่อไหลผ่านไปให้เกิดการดูดซับบนอนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์ ณ อัตราการไหล 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที เก็บสารละลายที่ไหลผ่านอนุภาคออกมาทำปฏิกิริยาและตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อดูปริมาณฟอสเฟตที่ไม่ถูกดูดซับ (Abs_1) จากนั้นนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 1.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ไหลผ่านเข้าไปในคอลัมน์ที่อัตราการไหล 0.2 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อชะฟอสเฟตออกมาและเก็บไปทำปฏิกิริยาตามวิธีโพลีตินัมบลูเพื่อตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง (Abs_2) จากนั้นผ่านสารละลายบัฟเฟอร์ ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ด้วยอัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาทีเข้าไปเพื่อคืนสภาพการใช้งานของอนุภาคภายในคอลัมน์ ก่อนศึกษาวนซ้ำเพื่อดูจำนวนครั้งของการใช้งานที่ไม่ทำให้ประสิทธิภาพร้อยละการกลับคืนของการสกัดเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ (สมการที่ 2 และสมการที่ 3)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาค Fe_3O_4

การตรวจวัดอนุภาค Fe_3O_4 ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นปรากฏแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่นในช่วง 570-580

เซนติเมตร⁻¹ ดังแสดงในรูปที่ 3ก ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของการสั่นพันธะระหว่าง Fe-O โดยสอดคล้องกับงานวิจัยอ้างอิงที่เคยมีรายงานมาก่อน [2,31] นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาค Fe_3O_4 มีการตอบสนองต่อแรงแม่เหล็กจากภายนอกได้เป็นอย่างดี (รูปที่ 3ข)

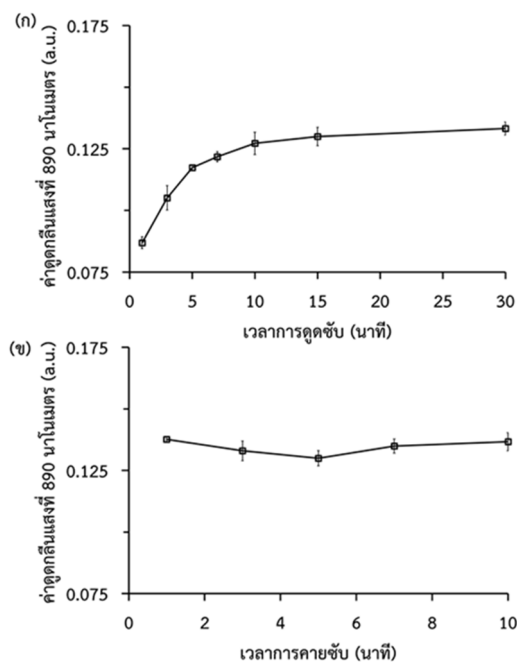


รูปที่ 3 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของอนุภาค Fe_3O_4 และ (ข) การตอบสนองระหว่างอนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นต่อแรงแม่เหล็กภายนอก

3.2 เวลาในการดูดซับและการคายซับ

ระยะเวลาที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการเคลื่อนย้ายมวล (mass transfer) ของสารที่สนใจ จากวัฏภาคหนึ่งไปอีกวัฏภาคหนึ่ง และยังคงผลต่อเวลาในการวิเคราะห์อีกด้วย ดังนั้นระยะเวลาที่สั้นแต่ให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงจึงเป็นที่ต้องการ จากการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมในการดูดซับฟอสเฟตจากสารละลายไปยังอนุภาค Fe_3O_4 พบว่ามีปริมาณฟอสเฟตถูกดูดซับมากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลานานกว่า 1 นาที และเริ่มคงที่ตั้งแต่ 10 นาที จนถึง 30 นาที (รูปที่ 4ก) ส่วนเวลาในการคายซับนั้นพบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้คงที่ตั้งแต่ 1 นาที ไปจนถึง 10 นาที (รูปที่ 4ข) แสดงถึงการคายซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเพื่อให้ฟอสเฟตถูกดูดซับได้เต็มที่ ระยะเวลา 15 นาที จึงเป็นเวลาที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับฟอสเฟตบน

อนุภาค Fe_3O_4 และใช้เวลาเพียง 1 นาทีเท่านั้นสำหรับการคายซับ



รูปที่ 4 เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (ก) และการคายซับ (ข) ฟอสเฟตไอออนบนอนุภาค Fe_3O_4

3.3 ผลความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อการคายซับ

เมื่ออนุภาค Fe_3O_4 อยู่ในสารละลายเบสจะทำให้พื้นผิวของอนุภาคมีสภาพประจุลบ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายตัวชะ เพื่อให้เกิดกระบวนการคายซับของฟอสเฟตออกจากอนุภาค การศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 0.05 เป็น 0.10 โมลต่อลิตร จะทำให้ฟอสเฟตไอออนถูกชะออกมาเพิ่มขึ้นประมาณ 1.3 เท่า (ค่าการดูดกลืนแสง \pm SD จาก 0.098 ± 0.003 เพิ่มเป็น 0.125 ± 0.001) และตั้งแต่ความเข้มข้น 0.10 โมลต่อ

ลิตรจนถึง 2.0 โมลต่อลิตร พบว่าให้ค่าการดูดกลืนแสงคงที่อย่างมีนัยสำคัญ (ค่าการดูดกลืนแสง \pm SD = 0.128 ± 0.001) แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ตั้งแต่ 1.0 โมลต่อลิตร ไม่ทำให้การคายซับของฟอสเฟตออกจากอนุภาคเพิ่มขึ้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือก 1.5 โมลต่อลิตร เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสม

3.4 ความสามารถในการดูดซับสูงสุดของอนุภาค Fe_3O_4 (adsorption capacity)

การศึกษาความสามารถในการดูดซับฟอสเฟตบนอนุภาค Fe_3O_4 จากทั้ง 5 ชุดการทดลองที่สังเคราะห์ขึ้น (ชุดการทดลองละ 3 ซ้ำ) ให้ผลการดูดซับฟอสเฟตสูงสุดต่ออนุภาคหนึ่งกรัม (\pm SD) ดังนี้ 5.0 (± 0.2), 4.7 (± 0.4), 4.9 (± 0.2), 5.1 (± 0.2) และ 4.6 (± 0.3) โดยมีผลการดูดซับฟอสเฟตเฉลี่ย (q_e) เท่ากับ 4.9 (± 0.6) มิลลิกรัมฟอสเฟตต่ออนุภาคหนึ่งกรัม ซึ่งระดับปริมาณฟอสเฟตในแหล่งน้ำที่ไม่มีการปนเปื้อนจะมีปริมาณอยู่ในช่วง 0.01-0.03 มิลลิกรัมฟอสเฟตต่อลิตร แสดงให้เห็นว่าการใช้อนุภาค Fe_3O_4 หนัก 2 มิลลิกรัม นั้นเพียงพอต่อการสกัดฟอสเฟตปริมาณต่ำจากตัวอย่างน้ำ

3.5 การทดสอบระยะเวลาในการเก็บรักษาอนุภาค Fe_3O_4

อนุภาค Fe_3O_4 สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศและความชื้นได้ โดยจะเปลี่ยนรูปเป็นแมกนีไทต์ ($\gamma-Fe_2O_3$) [32] และหากอุณหภูมิสูงเกิน 300 องศาเซลเซียส จะทำให้เปลี่ยนรูปต่อไปเป็นฮีมาไทต์ ($\alpha-Fe_2O_3$) [33] ส่งผลให้ความเป็นซูเปอร์พาราแมกเนติกลดลง ดังนั้นเพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพในการใช้งานของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นภายในระยะเวลา 120 วัน (ตารางที่ 2) พบว่าร้อยละการกลับคืนของการสกัดยังคงประสิทธิภาพการสกัดที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยใช้สถิติแบบ ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % เป็นเครื่องมือทดสอบ (F_{stat}

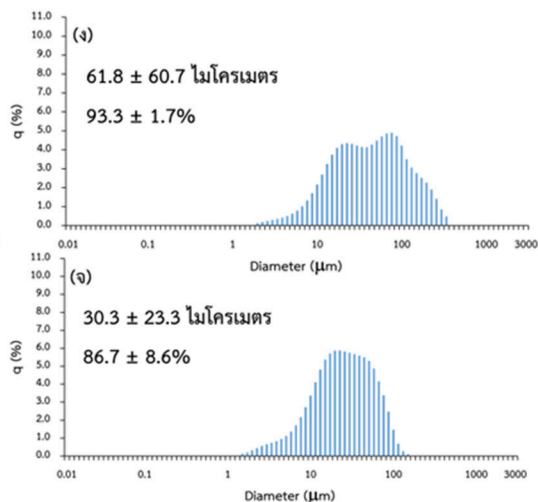
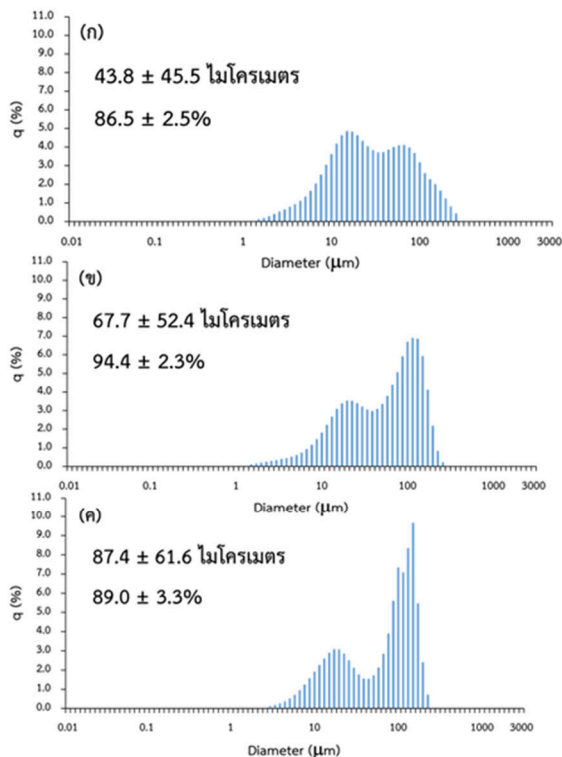
0.33 < F_{crit} 3.48) ดังนั้น อนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถเก็บไว้ใช้ได้อย่างน้อย 4 เดือน สำหรับการสกัดฟอสเฟต ด้วยการเก็บในขวดแก้ววางไว้ในโถดูดความชื้น ณ อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2 ร้อยละการกลับคืนของการสกัดในช่วงเวลา 120 วัน

| วันที่ | ร้อยละการกลับคืนของการสกัด \pm SD |
|--------|-------------------------------------|
| 1 | 93.1 \pm 2.2 |
| 30 | 93.1 \pm 7.5 |
| 60 | 90.9 \pm 2.2 |
| 90 | 90.6 \pm 4.1 |
| 120 | 90.5 \pm 1.2 |

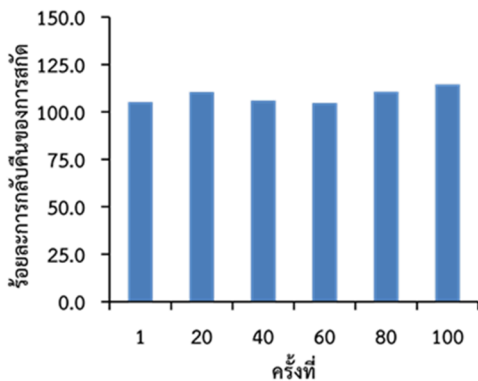
3.6 ผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาค Fe_3O_4 ต่อประสิทธิภาพในการสกัดฟอสเฟต

เนื่องจากยังไม่มีการวิจัยใดรายงานผลกระทบที่เกิดขึ้นระหว่างการกระจายตัวของขนาดอนุภาค Fe_3O_4 ต่อประสิทธิภาพการสกัดสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแต่อย่างใด ดังนั้นอนุภาคจำนวน 5 ชุดการทดลอง ที่สังเคราะห์ต่างวันกัน จึงถูกใช้เป็นตัวแทนในการตรวจสอบผลกระทบนี้ จากรูปที่ 5 เป็นข้อมูลของการกระจายตัวของอนุภาคทั้ง 5 ชุดการทดลอง เปรียบเทียบกับร้อยละการกลับคืนของการสกัด พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นแต่ละครั้งนั้นมีการกระจายขนาดค่อนข้างกว้าง มีค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค \pm SD ตั้งแต่ช่วง 30.3 \pm 23.3 ถึง 87.4 \pm 61.6 ไมโครเมตร



รูปที่ 5 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้น 5 ชุดการทดลอง (ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค \pm SD) กับค่าร้อยละการกลับคืนของการสกัดที่ทดสอบซ้ำชุดการทดลองละ 3 ครั้ง (ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค \pm SD) โดย (ก) ถึง (จ) คือ ชุดการทดลองที่ 1 ถึงชุดการทดลองที่ 5 ตามลำดับ

อย่างไรก็ตาม เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพการสกัดจากทั้ง 5 ชุดการทดลอง นั้น ให้ผลร้อยละการกลับคืนที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % (ANOVA test, $F_{stat} 2.04 < F_{crit} 3.48$) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงผลการกระจายของขนาดที่ได้จากการสังเคราะห์คนละครั้งกันไม่มีผลกระทบต่อการนำมาใช้สกัดเพื่อวิเคราะห์ปริมาณฟอสเฟต รวมทั้งยังมีความเที่ยงในการสกัดเป็นที่น่าพอใจ ($RSD = 4.2\%$, $n = 15$) จึงกล่าวได้ว่าวิธีการสังเคราะห์นั้นสามารถทำซ้ำได้ รวมถึงการกระจายขนาดอนุภาคในช่วงดังกล่าวไม่ส่งผลกระทบต่อการใช้ฟอสเฟตแต่อย่างใด



รูปที่ 6 ผลการใช้ซ้ำของอนุภาค Fe_3O_4 ในการสกัดฟอสเฟต

3.7 การทดสอบการใช้ซ้ำของอนุภาค Fe_3O_4 สำหรับสกัดฟอสเฟต

ผลการทดลองดังรูปที่ 6 แสดงประสิทธิภาพของอนุภาค Fe_3O_4 ที่ผ่านการใช้ซ้ำจำนวน 100 ครั้ง โดยพิจารณาจากค่าร้อยละการกลับคืนของการสกัด พบว่าภายใต้สภาวะทางเคมีของการสกัดที่พัฒนาขึ้นให้เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ฟอสเฟตนั้น สามารถใช้อนุภาคเดิมซ้ำได้อย่างน้อยถึง 100 ครั้ง ซึ่งให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการกลับคืนอยู่ที่ 108.6 ± 3.9 โดยยังคงให้ประสิทธิภาพในการสกัดฟอสเฟตไม่แตกต่าง

กันอย่างมีนัยสำคัญ และให้ความเที่ยงของการสกัดสูง ($RSD = 3.6\%$, $n = 100$) ซึ่งแสดงถึงจุดเด่นอีกอย่างหนึ่งของการใช้อนุภาค Fe_3O_4 เพื่อสกัดและวิเคราะห์ปริมาณฟอสเฟตได้อย่างคงทน

4. สรุป

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะทางเคมีที่เหมาะสมต่อการสกัดฟอสเฟตด้วยอนุภาคแม่เหล็กชนิด Fe_3O_4 แล้วนำสภาวะที่ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพต่อการสกัดฟอสเฟตและทดสอบเสถียรภาพการใช้งานของอนุภาค Fe_3O_4 ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี โดยการสังเคราะห์ต่างชุดการทดลองกันนั้นยอมทำให้เกิดการกระจายขนาดอนุภาคที่ต่างกันได้ แต่จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ทำให้ถึงความคงทนของวิธี (robust method) ที่ให้ประสิทธิภาพการใช้งานที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งไม่มีงานวิจัยใดศึกษามาก่อน อนุภาคปริมาณ 2 มิลลิกรัม เพียงพอต่อการนำไปใช้วิเคราะห์ฟอสเฟตปริมาณต่ำในน้ำได้และยังสามารถใช้ซ้ำได้อย่างน้อยถึง 100 ครั้ง โดยสามารถเก็บอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นในที่แห้งได้นานอย่างน้อย 4 เดือน จากข้อดีด้านประสิทธิภาพ เสถียรภาพการใช้งาน และการเก็บรักษาภายใต้สภาวะที่ศึกษานี้ แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณฟอสเฟตระดับต่ำในน้ำด้วยระบบการสกัดแบบออนไลน์ต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ โครงการทุนมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์เพื่อประชาคมอาเซียน โครงการ International Science Programme (ISP) ราชาอาณาจักรสวีเดน และภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยแห่งชาติลาว (สำหรับวันประเสริฐ พุทรวงศ์) ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) โครงการ P1450172

และ P1750205 (สำหรับ พนิดา พรหมพินิจ, ดวงกมล วิบูลย์รัตน์ศรี และสุพล มนะเกษตรธาร) และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (CSIC) (สำหรับ กมลทิพย์ เสรีนนท์ชัย) และขอบคุณ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

6. รายการอ้างอิง

- [1] Chen, L., Wang, T. and Tong, J., 2011, Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 30: 1095-1108.
- [2] Petcharoen, K. and Sirivat, A., 2012, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method, *Mater. Sci. Eng. B* 177: 421-427.
- [3] Lu, A.H., Salabas, E.L. and Schuth, F., 2007, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46: 1222-1244.
- [4] Wang, J., Yao, M., Xu, G., Cui, P. and Zhao, J., 2009, Synthesis of monodisperse nanocrystals of high crystallinity magnetite through solvothermal process, *Mater. Chem. and Phys.* 113: 6-9.
- [5] Tu, Y.J., You, C.F., Chang, C.K. and Chen, M.H., 2015, Application of magnetic nanoparticles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 46: 148-154.
- [6] de Vicente, I., Merino-Martos, A., Cruz-Pizarro, L. and de Vicente, J., 2010, On the use of magnetic nano and microparticles for lake restoration, *J. Hazard. Mater.* 181: 375-381.
- [7] Rajput, S., Pittman Jr., C.U. and Mohan, D., 2016, Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb(2+)) and chromium (Cr(6+)) removal from water, *J. Colloid Interface Sci.* 468: 334-346.
- [8] Iwahori, K., Watanabe, J.I., Tani, Y., Seyama, H. and Miyata, N., 2014, Removal of heavy metal cations by biogenic magnetite nanoparticles produced in Fe(III)-reducing microbial enrichment cultures, *J. Biosci. Bioeng.* 117: 333-335.
- [9] Padmavathy, K.S., Madhu, G. and Haseena, P.V., 2016, A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles, *Procedia Technology* 24: 585-594.
- [10] Giannoulis, K.M., Tsogas, G.Z., Giokas, D.L. and Vlessidis, A.G., 2012, Dispersive micro-solid phase extraction of ortho-phosphate ions onto magnetite nanoparticles and determination as its molybdenum blue complex, *Talanta* 99: 62-68.

- [11] Faraji, M., Shariati, S., Yamini, Y. and Adeli, M., 2016, Preconcentration of trace amounts of lead in water samples with cetyltrimethylammonium bromide coated magnetite nanoparticles and its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Arab. J. Chem.* 9: 1540-1546.
- [12] กมลทิพย์ เสรีนนท์ชัย, สุมนมาลย์ จันทร์เอี่ยม, ปิยวรรณ พันสี และดวงใจ นาคปรีชา, 2557, การพัฒนาระบบโพลีอินเจคชั่นที่มีความเร็วในการวิเคราะห์สูงสำหรับตรวจวัดความเค็มและฟอสเฟตในน้ำจืดและน้ำกร่อย, *ว.วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี* 22: 158-171.
- [13] Gimbert, L.J., Haygarth, P.M. and Worsfold, P.J., 2007, Determination of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters using flow injection with a long path length liquid waveguide capillary cell and solid-state spectrophotometric detection, *Talanta* 71: 1624-1628.
- [14] Ma, J., Yuan, D., Zhang, M. and Liang, Y., 2009, Reverse flow injection analysis of nanomolar soluble reactive phosphorus in seawater with a long path length liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection, *Talanta* 78: 315-320.
- [15] Frank, C., Schroeder, F., Ebinghaus, R. and Ruck, W, 2006, Using sequential injection analysis for fast determination of phosphate in coastal waters, *Talanta* 70: 513-517.
- [16] Kröckel, L., Lehmann, H., Wieduwilt, T. and Schmidt, M.A., 2014, Fluorescence detection for phosphate monitoring using reverse injection analysis, *Talanta* 125: 107-113.
- [17] Yaqoob, M., Nabi, A. and Worsfold, P.J., 2004, Determination of nanomolar concentrations of phosphate in freshwaters using flow injection with luminol chemiluminescence detection, *Anal. Chim. Acta* 510: 213-218.
- [18] Katsaounos, C.Z., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G., Paleologos, E.K. and Karayannis, M.I., 2003, The use of surfactant-based separation techniques for monitoring of orthophosphate in natural waters and wastewater, *Sci. Total Environ.* 305: 157-167.
- [19] Afkhami, A. and Norooz-Asl, R., 2009, Cloud point extraction for the spectrophotometric determination of phosphorus(V) in water samples, *J. Hazard. Mater.* 167: 752-755.
- [20] Pena-Pereira, F., Cabaleiro, N., de la Calle, I., Costas, M., Gil, S., Lavilla, I. and Bendicho, C., 2011, Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV-Vis spectrophotometry for determination of phosphate, *Talanta* 85: 1100-1104.
- [21] Zaruba, S., Vishnikin, A.B. and Andruch, V., 2015, Application of solidification of floating organic drop microextraction for inorganic anions: Determination of phosphate in water samples, *Microchem. J.* 122: 10-15.

- [22] Zhang, Y., Pan, S., Shen, H. and Hu, M., 2012, Amino-functionalized nano size composite materials for dispersive solid-phase extraction of phosphate in water samples, *Anal. Sci.* 28: 887-892.
- [23] Ma, J., Yuan, D. and Liang, Y., 2008, Sequential injection analysis of nanomolar soluble reactive phosphorus in seawater with HLB solid phase extraction, *Mar. Chem.* 111: 151-159.
- [24] Liang, Y., Yuan, D., Li, Q. and Lin, Q., 2007, Flow injection analysis of nanomolar level orthophosphate in seawater with solid phase enrichment and colorimetric detection, *Mar. Chem.* 103: 122-130.
- [25] Asaoka, S., Kiso, Y., Oomori, T., Okamura, H., Yamada, T. and Nagai, M., 2014, An online solid phase extraction method for the determination of ultratrace level phosphate in water with a high performance liquid chromatograph, *Chem. Geol.* 380: 41-47.
- [26] Rashid, M., Price, N.T., Pinilla, M.A.G. and O'Shea, K.E., 2017, Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles, *Water Res.* 123: 353-360.
- [27] Yu, Z., Zhang, C., Zheng, Z., Hu, L., Li, X., Yang, Z., Ma, C. and Zeng, G., 2017, Enhancing phosphate adsorption capacity of SDS-based magnetite by surface modification of citric acid, *Appl. Surf. Sci.* 403: 413-425.
- [28] Wang, Z., Fang, W., Xing, M. and Wu, D., 2017, A bench-scale study on the removal and recovery of phosphate by hydrous zirconia-coated magnetite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 424: 213-220.
- [29] Jang, J.H. and Lim, H.B., 2010, Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles, *Microchem. J.* 94: 148-158.
- [30] American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association, Washington, DC, pp.4-146-4-147.
- [31] Mahdavi, M., Ahmad, M.B., Haron, M.J., Namvar, F., Nadi, B., Rahman, M.Z.A. and Amin, J., 2013, Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules* 18: 7533-7548.
- [32] Giakisikli, G. and Anthemidis, A.N., 2013, Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review, *Anal. Chim. Acta* 789: 1-16.
- [33] Li, Y.-S., Church, J.S. and Woodhead, A.L., 2012, Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nanoparticles and their surface modifications, *J. Magn. Magn. Mater.* 324: 1543-1550.