



## ชุดตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยตาเปล่าบนวัสดุรองรับเซลลูโลสไตรอะซิเตท Naked-Eye Test Kit for Copper (II) Ion Using Cellulose Triacetate as Solid Support

จอมใจ สุกใส<sup>1</sup> และ สรายุทธ เวชสิทธิ์<sup>2\*</sup>

Chomchai Suksai<sup>1</sup> and Sarayut Watchasit<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

<sup>2</sup> ห้องปฏิบัติการนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ หน่วยบริการนวัตกรรมทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

<sup>2</sup> Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Laboratory, Science Innovation Facility, Faculty of Science, Burapha University

Received : 12 May 2020

Revised : 9 July 2020

Accepted : 23 July 2020

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ L ที่เป็นอนุพันธ์ของโรดามีน บี เพื่อนำมาใช้เป็นชุดตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ด้วยตาเปล่าบนวัสดุรองรับเซลลูโลสไตรอะซิเตท จากการสังเคราะห์ลิแกนด์ L พบว่าสารประกอบที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีชมพูซีด มีร้อยละของผลึกเกินเท่ากับ 81 เมื่อนำลิแกนด์ดังกล่าวมาพัฒนาเป็นชุดตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ด้วยตาเปล่าบนวัสดุรองรับเซลลูโลสไตรอะซิเตท พบว่าวัสดุที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางใส จากการศึกษาค่าความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดไอออนโลหะของวัสดุที่เตรียมได้ (L-CTA) พบว่าวัสดุดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงกับคอปเปอร์ (II) ไอออนได้เป็นอย่างดี เนื่องจากมีเพียงคอปเปอร์ (II) ไอออนเท่านั้นที่ทำให้วัสดุที่เตรียมได้เปลี่ยนจากฟิล์มใสไม่มีสีเป็นสีชมพู อันเป็นผลเนื่องจากคอปเปอร์ (II) ไอออนไปเหนี่ยวนำให้เกิดการเปิดของวงสไปโรแลคแตมในโมเลกุลของลิแกนด์ L ได้เป็นสารประกอบ CuL และเมื่อทำการหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนของวัสดุที่เตรียมได้นั้น พบว่าวัสดุดังกล่าวสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออนที่มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นระหว่าง 0.05 – 4.0 ppm และให้ค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.6 ppm และปริมาณความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออนต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้มีค่าเท่ากับ 2.0 ppm

**คำสำคัญ** : อนุพันธ์ของโรดามีน บี ; วัสดุรองรับเซลลูโลสไตรอะซิเตท ; ชุดตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ; การเปิดของวงสไปโรแลคแตม



### Abstract

A new rhodamine B optical chemosensor (L) was synthesized and employed for the naked-eye test kit for copper (II) ion using cellulose triacetate as solid support. L was obtained as pale pink solid in 81%. The naked-eye test kit which is a colorless film was prepared. In the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ , the color of the test kit was changed from colorless to pink. This is due to the ring opening spirolactam in L which induced by  $\text{Cu}^{2+}$  giving CuL complex. In the optimum conditions, the test kit showed a linear concentration range between 0.05 and 4.0 ppm  $\text{Cu}^{2+}$ . The detection limit and limit of quantitation of  $\text{Cu}^{2+}$  by the sensing membrane L-CTA are calculated to be 0.6 ppm and 2.0 ppm, respectively.

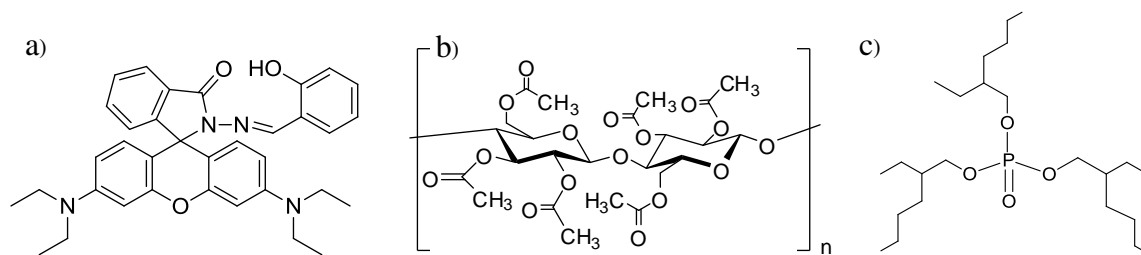
**Keywords :** rhodamine B optical chemosensor ; cellulose triacetate as solid support ; naked-eye test kit for copper (II) ion ; spirolactam ring opening



## บทนำ

คอปเปอร์ (II) ไอออนเป็นไอออนของธาตุโลหะทรานซิชันที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิต พบคอปเปอร์ (II) ไอออนมากในร่างกายของมนุษย์เป็นอันดับที่ 3 รองจากไอออนของเหล็ก (II) และสังกะสี (II) (Rouis *et al.*, 2015) มีบทบาทสำคัญในด้านอุตสาหกรรม โดยนำมาใช้เป็นส่วนประกอบของ สายไฟฟ้า สายเคเบิล มอเตอร์ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า และไดนาโม นอกจากนี้คอปเปอร์ (II) ไอออนยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในการสร้างฮีโมโกลบิน ซึ่งถ้าร่างกายได้รับปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนมากเกินไปจะส่งผลให้เกิดโรคเกี่ยวกับระบบประสาทได้ เช่น โรควิลสัน (Wilson's disease) โรคอัลไซเมอร์ (Alzheimer's disease) และโรคเมนเค (Menke's disease) (Strausak *et al.*, 2001) องค์การอนามัยโลก (WHO) ได้กำหนดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออน ในน้ำดื่มให้มีค่าไม่เกิน  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $31 \text{ } \mu\text{M}$ ) (Chamjangali *et al.*, 2009) ในการวิเคราะห์คอปเปอร์ (II) ไอออนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) (Levi และ Purdy, 1980) เทคนิคอินดักทีฟเพิลเพลสมา-อะตอมมิกอิมิสชันสเปกโตรเมทรี (ICP-AES) และเทคนิคอินดักทีฟเพิลเพลสมา-แมสสเปกโตรเมทรี (ICP-MS) (Santos *et al.*, 2005) เป็นต้น อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง ใช้เวลาในการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์นาน อีกทั้งไม่สามารถนำไปตรวจวัด ณ แหล่งตัวอย่างจริงได้ ดังนั้นการพัฒนาเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจเป็นอย่างมากที่จะนำไปตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนที่แหล่งตัวอย่างจริง แต่อย่างไรก็ตามเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาโดยส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีข้อเสียคือ โมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นไม่สามารถตรวจวัดสารตัวอย่างที่ละลายอยู่ในน้ำได้ (Kumawat *et al.*, 2015, Baslaka *et al.*, 2018, และ Choi *et al.*, 2015) ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะพัฒนาเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงให้อยู่บนตัวรองรับที่สามารถนำไปตรวจวัดสารตัวอย่างที่ละลายในน้ำได้ โดยมีผลงานวิจัยที่มีการนำฟิล์มที่เตรียมขึ้นจากเซลลูโลสไตรอะซิเตท (Cellulose Triacetate หรือ CTA) มาใช้เป็นชุดตรวจวัดไอออนโลหะเช่น Al(III), Zn(II) และ Ti(I) (Abdelaal *et al.*, 2014)

จากปัญหาดังกล่าว ผู้วิจัยจึงสนใจพัฒนาชุดตรวจวัดเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงบนวัสดุรองรับพอลิเมอร์ธรรมชาติซึ่งมีคุณสมบัติในการละลายน้ำอีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเลือกใช้เซลลูโลสไตรอะซิเตท เนื่องจาก CTA มีความเป็นรูปทรงที่ดี ทนความร้อนได้ดี อีกทั้งยังมีความเป็นพิษที่ต่ำ (Han *et al.*, 2005 และ Zhang, 2013) และโมเลกุลของเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่สารประกอบ L ที่ได้มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ว่ามีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนคอปเปอร์ (II) (Xiang *et al.*, 2006) ในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) วัสดุเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงที่พัฒนาในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางเตรียมได้จากวิธี casting film และใช้ Tris(2-ethylhexyl) Phosphate (TEHP) เป็นพลาสติกไซเซอร์ เพื่อช่วยทำให้สามารถขึ้นรูป CAT เป็นฟิล์มได้ง่ายและทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีความยืดหยุ่น จากการศึกษาพบว่าอุปกรณ์ที่เตรียมได้มีความจำเพาะเจาะจงกับคอปเปอร์ (II) ไอออนได้เป็นอย่างดี มีสภาพความไวในการวิเคราะห์ที่ดีและยังสามารถพกพานำไปตรวจวัด ณ แหล่งน้ำตัวอย่างได้ทันที โดยโครงสร้างของลิแกนด์ L, CTA และ TEHP แสดงได้ภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างของ (a) ลิแกนด์ L (b) CTA และ (c) TEHP

## วิธีดำเนินการวิจัย

### 1. สารเคมี

เกลือของไอออนโลหะที่ใช้ในการศึกษาจากบริษัท QREC, Sigma-Aldrich, Fluka และ BDH ตัวทำละลาย EtOH, MeOH, MeCN และ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  จากบริษัท RCI Labscan น้ำกลั่น จากบริษัท General Hospital Products Public Co., Ltd,

### 2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

เครื่องระเหยตัวทำละลายแบบลดความดัน (Heidolph Laborota 4000 efficient)

เครื่องอูลตราโซนิก (Elma model E 30)

เครื่องสแกน (Canon model LiDE25)

เครื่องวัดค่า pH (Mettler toledo)

ตู้อบ (Shel LAB)

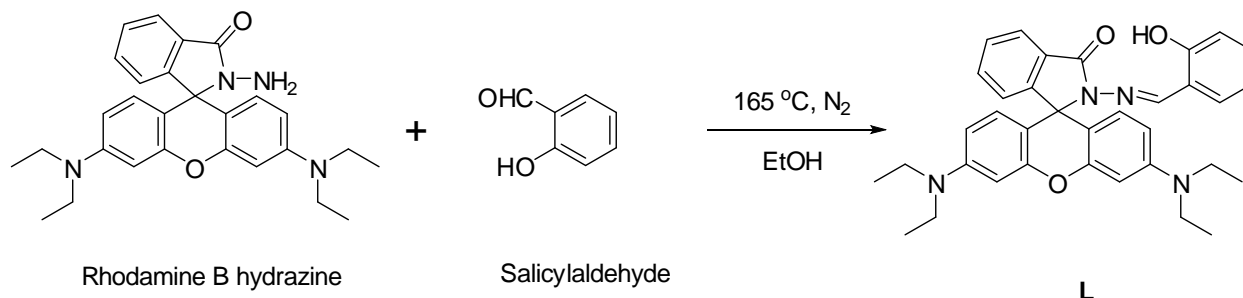
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรมิเตอร์ (Bruker Avance III HD 400 MHz)

### 3. วิธีการทดลอง

#### 3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L

ในงานวิจัยนี้ได้ดัดแปลงการสังเคราะห์ลิแกนด์ L มาจากงานวิจัยของ Xiang (Xiang *et al.*, 2006) โดยการนำ Rhodamine B hydrazine 0.987 กรัม (2.16 มิลลิโมล) ใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร และเติมเอทานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร หลังจากนั้นค่อยๆ เติม salicylaldehyde (3.01 มิลลิโมล, 0.32 มิลลิลิตร) ลงในขวดก้นกลมดังกล่าว ทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิ 165 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดให้นำสารละลายที่ได้ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็นเป็นเวลา 1 คืน ที่อุณหภูมิห้อง และนำสารละลายดังกล่าวมารองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยเอทานอลเย็น จำนวน 3 ครั้ง ครั้งละ 10 มิลลิลิตร จะได้สารประกอบลิแกนด์ L มีลักษณะเป็นของแข็งสีชมพูซีด และมีร้อยละผลติดภัณฑเท่ากับ 66 (0.80 กรัม)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) :  $\delta$  10.85 (s, 1H, ArOH), 9.24 (s, 1H, ArCH=N), 8.00 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H, ArH), 7.55 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H, ArH), 7.18 (m, 3H, ArH), 6.83 (m, 2H, ArH), 6.50 (t,  $J = 8.8$  Hz, 4H, ArH), 6.28 (m, 2H, ArH), 3.34 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.17 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H,  $-\text{CH}_3$ )



ภาพที่ 2 แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์ลิแกนด์ L

3.2 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของลิแกนด์ L ในสารละลายในสารละลาย 50/50 % (v/v)  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$

เปิดสารละลายลิแกนด์ L ความเข้มข้น 10  $\mu\text{M}$  ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้ว และทำการเปิดสารละลายของไอออนของโลหะแต่ละชนิด ความเข้มข้น 400  $\mu\text{M}$  ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตรลงในขวดดังกล่าว เขย่าให้เข้ากันและสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายลิแกนด์ L ในสภาวะที่มีไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ที่อยู่ในระบบ

### 3.3 การเตรียมชุดการตรวจวัด (L-CTA)

นำ CTA มาละลายในไดคลอโรมีเทน ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ปริมาตร 6 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายดังกล่าวไป โชนิเคท เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำลิแกนด์ L ที่สังเคราะห์ได้ มาละลายใน  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมกับ TEHP เดิมลงในสารละลายดังกล่าว ปรับปริมาตรให้เป็น 8 มิลลิลิตร นำไป โชนิเคท เป็นเวลา 15 นาที ปรับปริมาตรสารละลายดังกล่าวครั้งสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร เทสารละลายลงในจานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ปิดฝาให้สนิท ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดให้ลอกฟิล์ม L-CTA ที่ได้บนจานเพาะเชื้อมาล้างน้ำให้สะอาด เช็ดให้แห้ง หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

### 3.4 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของฟิล์ม L-CTA

ตวงสารละลายของไอออนโลหะชนิดต่างๆ ความเข้มข้น 3 ppm ปริมาตร 7 มิลลิลิตร ลงในภาตสี และนำฟิล์ม L-CTA ขนาด 2 x1 ตารางเซนติเมตร แخذลงในภาตสีดังกล่าว และสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม L-CTA ในสภาวะที่มีไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ที่อยู่ในระบบ

### 3.5 การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด

#### 3.5.1 การศึกษาปริมาณของ CTA ที่เหมาะสม

การศึกษาหาปริมาณของ CTA ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม CTA ทำได้โดยศึกษาปริมาณของ CTA ที่ 0.05, 0.1 และ 0.2 กรัม โดยนำ CTA มาละลายใน  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ปริมาตร 6 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายดังกล่าวไป โชนิเคท เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำ TEHP 0.05 มิลลิลิตร เติมลงในสารละลายดังกล่าว ปรับปริมาตรให้เป็น 8 มิลลิลิตร นำไป โชนิเคท อีกครั้งเป็นเวลา 15 นาที ปรับปริมาตรสารละลายดังกล่าวครั้งสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร เทสารละลายลงในจานเพาะเชื้อ ปิดฝาให้สนิท ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดให้ลอกฟิล์ม CTA ที่ได้นบนจานเพาะเชื้อมาล้างน้ำให้สะอาด เช็ดให้แห้ง หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 3.5.2 การศึกษาปริมาณของ TEHP ที่เหมาะสม

การศึกษาหาปริมาณของ TEHP ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม CTA ทำได้โดยศึกษา TEHP ที่ 0.025, 0.05 และ 0.1 มิลลิลิตร โดยนำ CTA 0.1 กรัมมาละลายใน  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ปริมาตร 6 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายดังกล่าวไป โชนิเคท เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำ TEHP เติมลงในสารละลายดังกล่าว ปรับปริมาตรให้เป็น 8 มิลลิลิตร นำไป โชนิเคท อีกครั้งเป็นเวลา 15 นาที ปรับปริมาตรสารละลายดังกล่าวครั้งสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร เทสารละลายลงในจานเพาะเชื้อ ปิดฝาให้สนิท ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดให้ลอกฟิล์ม CTA ที่ได้นบนจานเพาะเชื้อมาล้างน้ำให้สะอาด เช็ดให้แห้ง หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 3.5.3 การศึกษาปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสม

การศึกษาหาปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม L-CTA ทำได้โดยศึกษาลิแกนด์ที่ 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.0 มิลลิกรัม ตามขั้นตอนที่แสดงไว้ดังหัวข้อ 3.4 จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ขนาด  $2 \times 1$  ตารางเซนติเมตร มาแช่ลงในสารละลายไอออนของโลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA ที่ความเข้มข้น 3 ppm จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ที่แช่ไว้ในสารละลายดังกล่าวขึ้นมาซับให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและนำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J

#### 3.5.4 การศึกษาผลของ pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัด

การศึกษาหา pH ที่เหมาะสมในการเลือกจับไอออนของโลหะของฟิล์ม L-CTA โดยทำการเปิดสารละลายของไอออนโลหะที่มีความจำเพาะกับฟิล์ม L-CTA ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร ที่เตรียมในสารละลาย pH 3.0-6.0 ใส่ในจานสี จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ขนาด  $2 \times 1$  ตารางเซนติเมตร มาแช่ลงในสารละลายไอออนของโลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ที่แช่ไว้ในสารละลายดังกล่าวขึ้นมาซับให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและนำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J

#### 3.5.5 การศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด

การศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนของโลหะด้วยฟิล์ม L-CTA โดยทำการศึกษาเวลาที่ 1, 5, 10, 15, 20 และ 25 นาที ตามลำดับ โดยนำฟิล์ม L-CTA ขนาด  $2 \times 1$  ตารางเซนติเมตร มาแช่ลงในสารละลายไอออนของ



โลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ที่แช่ไว้ในสารละลายดังกล่าวขึ้นมาซับให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและนำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J

### 3.6 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA ที่สามารถตรวจวัดได้

การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายไอออนของโลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA ที่สามารถตรวจวัดได้ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยเตรียมสารละลายไอออนของโลหะ ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.05-20 ppm จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ขนาด 2 x 1 ตารางเซนติเมตร มาแช่ลงในสารละลายไอออนของโลหะ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในเวลาที่เหมาะสม จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ที่แช่ไว้ในสารละลายดังกล่าวขึ้นมาซับให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและนำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J

### 3.7 การหาขีดจำกัดการตรวจวัด

การศึกษาภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยเตรียมฟิล์ม L-CTA นำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J จำนวน 10 ครั้ง นำค่าความเข้มสีที่วัดได้มาหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และแทนค่าลงในสมการ  $\text{Detection limit} = 3\sigma / k$  เพื่อหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่อไป (Chen *et al.*, 2016)

### 3.8 การหาขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ

การศึกษาภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยเตรียมฟิล์ม L-CTA นำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J จำนวน 10 ครั้ง นำค่าความเข้มสีที่วัดได้มาหาค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และแทนค่าลงในสมการ  $\text{limit of quantitation} = 10\sigma / k$  เพื่อหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่อไป (Chen *et al.*, 2016)

### 3.10 การหาปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออน ในตัวอย่างน้ำทิ้งในห้องปฏิบัติการ

การศึกษาภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยเตรียมความเข้มข้นที่แน่นอนของไอออนของโลหะคอปเปอร์ (II) เดิมลงในตัวอย่างน้ำทิ้ง จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ขนาด 2 x 1 ตารางเซนติเมตร มาแช่ลงในสารละลายดังกล่าว นำไปวัดค่าความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J และนำค่าที่วัดได้เทียบกับกราฟมาตรฐาน คำนวณหาความเข้มข้น และเทียบกับปริมาณความเข้มข้นของโลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA ในตัวอย่างน้ำทิ้ง

### 3.11 การวัดความเข้มสี

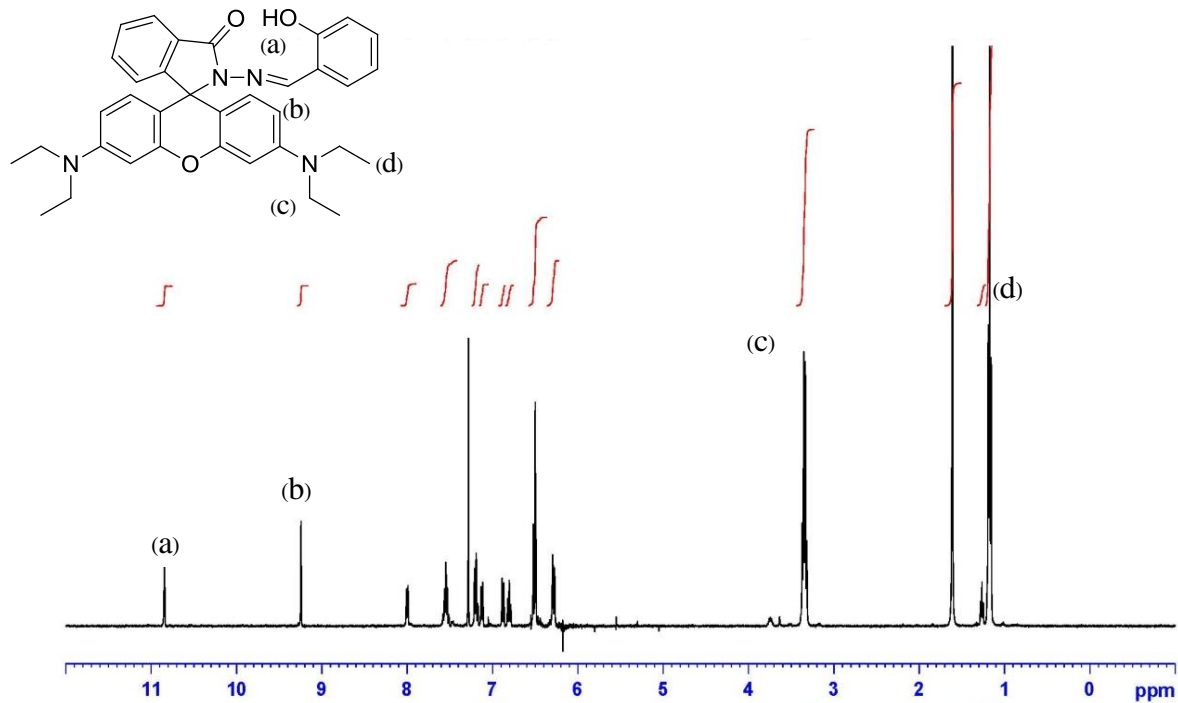
นำฟิล์ม L-CTA ขนาด 2 x 1 ตารางเซนติเมตร ที่แช่ลงในสารละลายไอออนของโลหะที่เลือกจับกับฟิล์ม L-CTA มาสแกนรูปภาพด้วยเครื่องสแกน หลังจากนั้น ปรับความเข้มสีของฟิล์ม L-CTA บนรูปภาพที่สแกนไว้ วัดและคำนวณค่าความเข้มสีโดยใช้โปรแกรม Image J จากนั้นนำค่าความเข้มสีที่วัดได้ของแต่ละแผ่นมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยความเข้มสีตามลำดับ

## ผลการวิจัย

### 1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L

การสังเคราะห์ลิแกนด์ L สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบ Rhodamine B hydrazide และ salicylaldehyde ในตัวทำละลายเอทานอล ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Schiff base reaction (Rotondo *et al.*, 1976)

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีชมพูซีดและร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 81 จากการพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ L โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารประกอบ L ใน  $\text{CDCl}_3$

## 2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของลิแกนด์ L ในสารละลายในสารละลาย 50/50 % (v/v) $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$

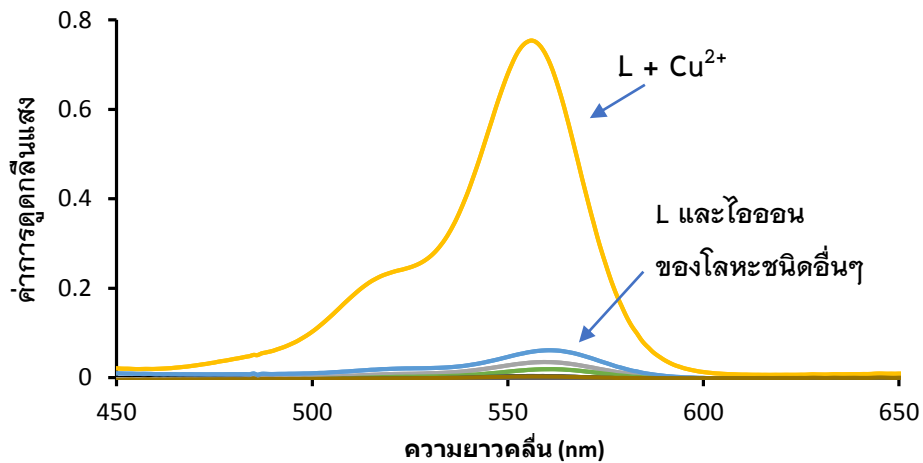
จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนโลหะชนิดต่างๆ ของลิแกนด์ L ในสารละลาย 50/50 % (v/v)  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  โดยเปิดสารละลายลิแกนด์ L ความเข้มข้น 10  $\mu\text{M}$  ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้ว และทำการเปิดสารละลายของไอออนของโลหะแต่ละชนิด ความเข้มข้น 400  $\mu\text{M}$  ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดดังกล่าว เขย่าให้เข้ากันและสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายลิแกนด์ L ในสภาวะที่มีไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ที่อยู่ในระบบ ดังแสดงในภาพที่ 4 และให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายดังภาพที่ 5





L      Cr<sup>3+</sup>      Mn<sup>2+</sup>      Fe<sup>3+</sup>      Co<sup>2+</sup>      Ni<sup>2+</sup>      Cu<sup>2+</sup>      Zn<sup>2+</sup>      Cd<sup>2+</sup>      Hg<sup>2+</sup>      Pb<sup>2+</sup>

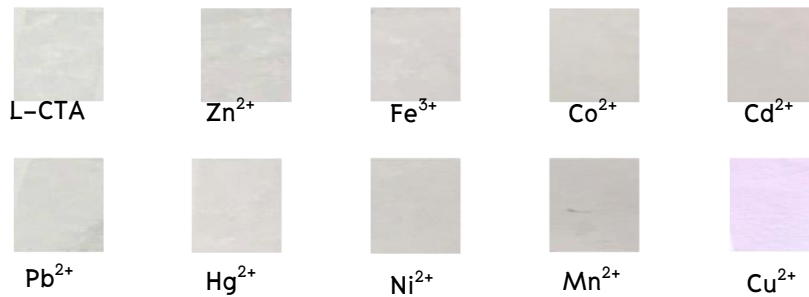
**ภาพที่ 4** การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายลิแกนด์ L (10  $\mu$ M) ในสภาวะที่มีไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ในสารละลาย 50/50 % (v/v) H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN



**ภาพที่ 5** สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายลิแกนด์ L (10  $\mu$ M) เมื่อเติม 10 equivalent ของไอออนโลหะชนิดต่างๆ (400  $\mu$ M) ในสารละลาย 50/50 % (v/v) H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN

### 3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของฟิล์ม L-CTA

การศึกษาคความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนโลหะชนิดต่างๆของฟิล์ม L-CTA โดยตวงสารละลายของไอออนโลหะชนิดต่างๆ ความเข้มข้น 3 ppm ปริมาตร 7 มิลลิลิตร ด้วยกระบอกตวง ลงในภาดสี และตัดฟิล์ม L-CTA ขนาด 2 x 1 ตารางเซนติเมตร แผลงในภาดสีดังกล่าวเป็นเวลา 155 นาที จากนั้นนำฟิล์ม L-CTA ที่แช่ในสารละลายดังกล่าวขึ้นมาซับให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม L-CTA จากนั้นนำฟิล์มที่แห้งแล้วมาสแกนด้วยเครื่องสแกน ผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 6



**ภาพที่ 6** การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม L-CTA ในสภาวะที่มีไอออนของโลหะชนิดต่างๆ อยู่ในระบบ (ความเข้มข้น 3 ppm)

#### 4. การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด

##### 4.1 การศึกษาปริมาณของ CTA ที่เหมาะสม

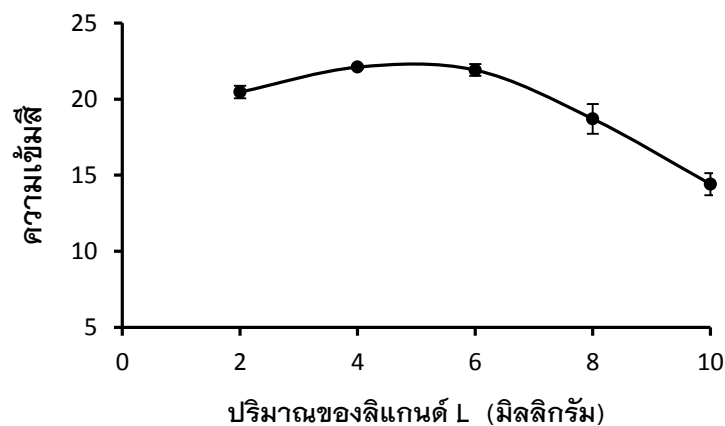
การศึกษาปริมาณของ CTA ที่เหมาะสม โดยศึกษาปริมาณของ CTA ที่ 0.05, 0.1 และ 0.2 กรัม ในการเตรียมฟิล์ม พบว่าในการเตรียมฟิล์มดังกล่าวนี้ที่ 0.1 กรัม เป็นปริมาณที่เหมาะสมมากที่สุด

##### 4.2 การศึกษาปริมาณของ TEHP ที่เหมาะสม

การศึกษาปริมาณของ TEHP ที่เหมาะสม โดยศึกษาปริมาณของ TEHP ที่ 0.025, 0.05 และ 0.1 มิลลิลิตรในการเตรียมฟิล์ม พบว่าในการเตรียมฟิล์มดังกล่าวนี้โดยใช้ TEHP 0.05 มิลลิลิตรเป็นปริมาณที่เหมาะสมมากที่สุด

##### 4.3 การศึกษาปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสม

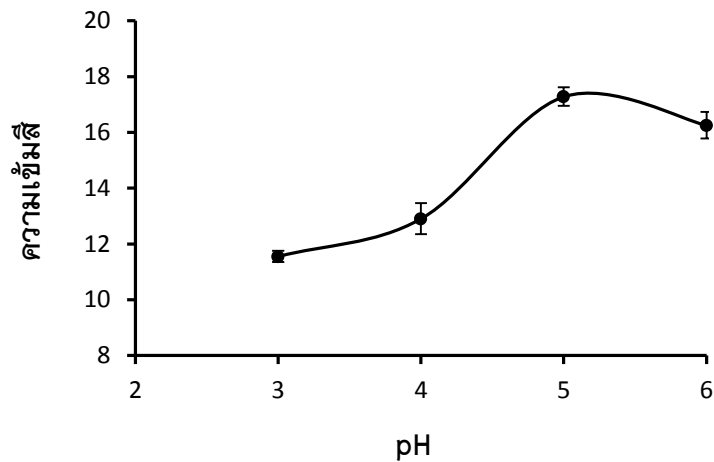
จากการศึกษาปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม L-CTA โดยศึกษาปริมาณลิแกนด์ที่ 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.0 มิลลิกรัม ในการเตรียมฟิล์ม พบว่าเมื่อปริมาณของลิแกนด์เพิ่มขึ้น ค่าความเข้มสีจะเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 7



**ภาพที่ 7** ผลของปริมาณของลิแกนด์ L ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มสำหรับตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน

#### 4.4 การศึกษาผลของ pH ในการตรวจวัด

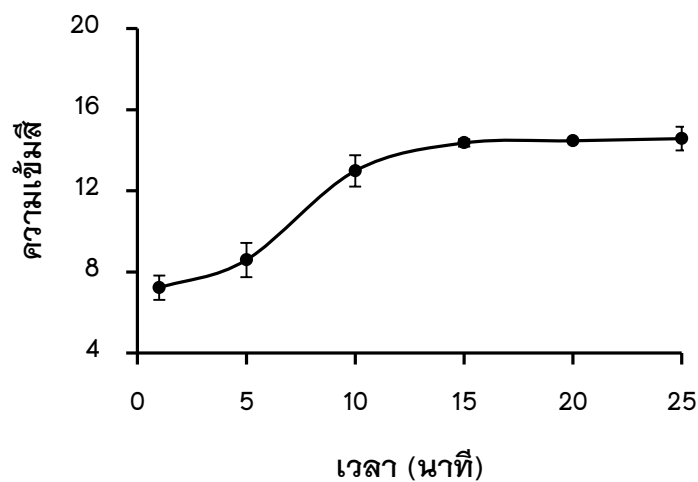
จากการศึกษาผลของ pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัด โดยศึกษา pH ในช่วง 3.0-6.0 พบว่าเมื่อ pH เพิ่มขึ้นค่าความเข้มสีจะเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 8



ภาพที่ 8 ผลของ pH ต่อความเข้มสีของฟิล์มที่ความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออน 3 ppm

#### 4.5 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด

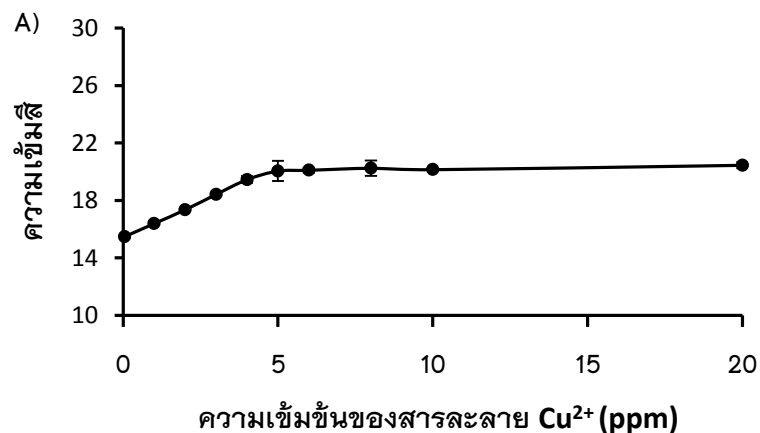
จากการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด โดยศึกษาเวลาที่ 1, 5, 10, 15, 20 และ 25 นาที พบว่าเมื่อใช้เวลาในการตรวจวัดเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความเข้มสีเพิ่มขึ้น ดังแสดงดังภาพที่ 9



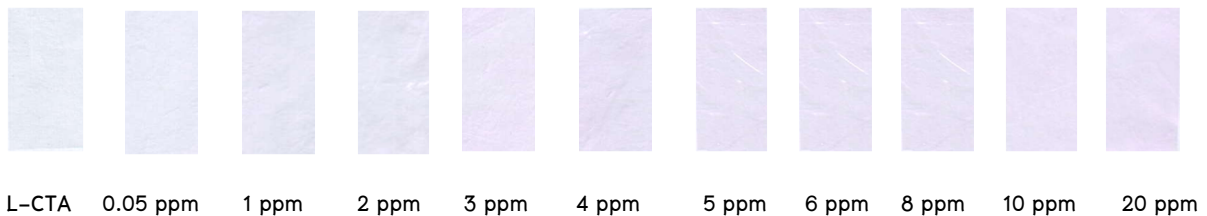
ภาพที่ 9 ผลของเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนต่อความเข้มสี

### 5. การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน ที่สามารถตรวจวัดได้

ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนที่สามารถตรวจวัดได้ โดยศึกษาความเข้มข้นในช่วง 0.05-20 ppm ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนที่สามารถตรวจวัดได้ ต่อความเข้มข้น สี แสดงได้ดังภาพที่ 10-A และ 10-B



B)



ภาพที่ 10 A) ผลของค่าความเข้มสีของฟิล์มกับสารละลายของคอปเปอร์ (II) ไอออน ความเข้มข้น 0.05 - 20 ppm

B) การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มที่ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนต่างกัน (0.05 - 20 ppm)

### 6. การหาขีดจำกัดการตรวจวัด (Detection limit) ของ Cu<sup>2+</sup> ด้วยฟิล์ม L-CTA

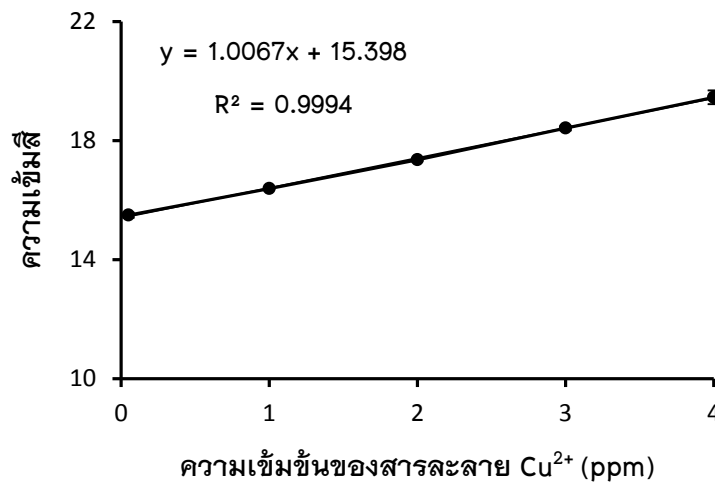
การหาขีดจำกัดในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน สามารถหาได้จากการนำข้อมูลการหาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนที่สามารถตรวจวัดได้ในช่วงที่เป็นเส้นตรงมาสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนกับความเข้มสี ดังแสดงในภาพที่ 11 และนำไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดดังสมการที่ 1



$$\text{Detection limit} = 3\sigma/k$$

(1)

โดยที่  $\sigma$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของฟิล์ม L-CTA ที่วัดค่าความเข้มสีได้จำนวน 10 ครั้ง  $k$  คือ ความชันของกราฟที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีกับความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน



ภาพที่ 11 กราฟมาตรฐานของสารละลายของคอปเปอร์ (II) ไอออนความเข้มข้น 0.05 - 4.0 ppm กับความเข้มสีของฟิล์ม

#### 7. การหาขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation) ของคอปเปอร์ (II) ไอออน ด้วยฟิล์ม L-CTA

การหาขีดจำกัดในการตรวจวัดเชิงปริมาณของคอปเปอร์ (II) ไอออนสามารถหาได้จากการนำข้อมูลการหาความเข้มสีของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนที่สามารถตรวจวัดได้ในช่วงที่เป็นเส้นตรงมาสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีกับความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน ดังแสดงในภาพที่ 11 และนำไปคำนวณหาขีดจำกัดการตรวจวัดดังสมการที่ 2

$$\text{limit of quantitation} = 10\sigma/k$$

(2)

โดยที่  $\sigma$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของฟิล์ม L-CTA ที่วัดค่าความเข้มสีได้จำนวน 10 ครั้ง  $k$  คือ ความชันของกราฟที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีกับความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน จากการทดลองพบว่าเมื่อค่า  $\sigma$  เท่ากับ 0.2 พบว่าฟิล์ม L-CTA สามารถใช้ในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ได้ซึ่งมีขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 2 ppm



### 8. การหาปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออน ในตัวอย่างน้ำทิ้งในห้องปฏิบัติการ

จากการศึกษาปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำทิ้ง ที่ทำการตรวจวัดด้วยชุดตรวจวัดที่เตรียมได้ โดยเตรียมความเข้มข้นที่แน่นอนของคอปเปอร์ (II) ไอออนที่ 1.5 และ 2.5 ppm เติมลงในตัวอย่างน้ำทิ้ง ผลการตรวจวัดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำทิ้งด้วยชุดตรวจวัดที่เตรียมได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำทิ้ง ที่ทำการตรวจวัดด้วยชุดตรวจวัดที่เตรียมได้

ความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออน ที่เติมในตัวอย่างน้ำ (ppm)	ความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออน ที่ตรวจวัดได้ (ppm)
1.5	1.57 ± 0.08
2.5	2.54 ± 0.05

### วิจารณ์ผลการวิจัย

#### 1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L

จากการสังเคราะห์ลิแกนด์ L ด้วยปฏิกิริยา Schiff base reaction (Rotondo *et al.*, 1976) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีชมพูซีดและร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 66 จากการพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ L โดยใช้เทคนิค <sup>1</sup>H-NMR โดยให้ผลดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่าปรากฏสัญญาณของ -OH (a) ที่มีลักษณะเป็น singlet ที่ค่า chemical shift ( $\delta$ ) เท่ากับ 10.85 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 1 โปรตอน และสัญญาณของ -CH=N (b) ที่มีลักษณะเป็น singlet ที่  $\delta$  เท่ากับ 9.24 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 1 โปรตอน ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเป็นลิแกนด์ L ขึ้น นอกจากนี้ยังปรากฏพีก -CH<sub>2</sub>- (c) ที่มีลักษณะ quartet ที่  $\delta$  เท่ากับ 3.34 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 8 โปรตอน และพีก -CH<sub>3</sub> (d) ที่มีลักษณะ triplet ที่  $\delta$  เท่ากับ 1.17 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 12 โปรตอน ซึ่งเป็นการยืนยันว่าเป็นสารประกอบลิแกนด์ L จริง

#### 2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของลิแกนด์ L ในสารละลาย

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายดังแสดงในภาพที่ 4 จะเห็นว่าสารละลายลิแกนด์ L สามารถตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนได้ โดยสามารถเปลี่ยนแปลงสีจากสารละลายใสไม่มีสีของลิแกนด์ L ในรูปอิสระไปเป็นสีชมพูของสารประกอบโคออร์ดิเนชันระหว่างลิแกนด์ L กับคอปเปอร์ (II) ไอออน ซึ่งสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายนั้นเนื่องมาจากการที่คอปเปอร์ (II) ไอออน สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับ ลิแกนด์ L แล้วเหนี่ยวนำให้เกิดการเปิดของวงสไปโรแลคแตม (spiro lactam) แต่ในขณะที่เดียวกันไอออนของโลหะชนิดอื่นๆ ได้แก่ Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, และ Hg<sup>2+</sup> ก็สามารถตรวจวัด Cu<sup>2+</sup> ของลิแกนด์ L ได้เช่นเดียวกัน ดังนั้นแสดงว่าลิแกนด์ L ที่อยู่ในรูปสารละลายไม่จำเพาะเจาะจงต่อ



การตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายลิแกนด์ L ที่มีไอออนของโลหะชนิดต่างๆ อยู่ในระบบดังแสดงในภาพที่ 5 โดยมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 560 nm

### 3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของฟิล์ม L-CTA

ผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ของฟิล์ม L-CTA จากภาพที่ 6 จะเห็นได้ว่าฟิล์ม L-CTA มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนเพียงชนิดเดียวเนื่องจากมีเพียงคอปเปอร์ (II) ไอออนสามารถเปลี่ยนสีจากใสไม่มีสีของฟิล์ม L-CTA ไปเป็นสีชมพู ในขณะที่ไอออนของโลหะชนิดอื่นๆ ไม่มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด การที่คอปเปอร์ (II) ไอออนสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับลิแกนด์ L แล้วเหนี่ยวนำให้เกิดการเปิดของวง spiro lactam โดยลิแกนด์จะเข้าไปตรึงอยู่ในระหว่างพลาสติกไฮเซอรัลกับพอลิเมอร์ที่โครงสร้างของ พลาสติกไฮเซอรัล กับพอลิเมอร์จะเกิดการสร้างพันธะกันจึงทำให้มีความเสถียรมากขึ้นและทำให้ฟิล์ม L-CTA มีความจำเพาะเจาะจงมากกว่าในระบบของสารละลาย

### 4. การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด

#### 4.1 การศึกษาปริมาณของ CTA ที่เหมาะสม

ผลการศึกษาปริมาณของ CTA ที่เหมาะสม โดยศึกษาปริมาณของ CTA ที่ 0.05, 0.1 และ 0.2 กรัม ในการเตรียมฟิล์ม พบว่าในการเตรียมฟิล์มดังกล่าวที่ 0.1 กรัม เป็นปริมาณที่เหมาะสมมากที่สุดเนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาที่เหมาะสม มีความใส และใช้เวลาในการเตรียมสารละลายสำหรับการเตรียมฟิล์มไม่นาน เนื่องจากปริมาณของ CTA ที่ 0.1 กรัมสามารถละลายในตัวทำละลายได้ดี ในขณะที่ฟิล์มที่เตรียมโดยใช้ CTA 0.05 กรัม พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะบางมาก ขาดง่ายและยากต่อการนำออกจาก petri dish ส่วนฟิล์มที่เตรียมโดยใช้ CTA 0.2 กรัม นั้น ฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาและแข็ง อีกทั้งใช้เวลาในการเตรียมที่นานเนื่องจากความสามารถในการละลายของ CTA ในตัวทำละลายมีค่าต่ำ

#### 4.2 การศึกษาปริมาณของ TEHP ที่เหมาะสม

ผลการศึกษาปริมาณของ TEHP ที่เหมาะสม โดยศึกษาปริมาณของ TEHP ที่ 0.025, 0.05 และ 0.1 มิลลิลิตรในการเตรียมฟิล์ม พบว่าในการเตรียมฟิล์มดังกล่าวที่ใช้ TEHP 0.05 มิลลิลิตรเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้นั้นมีความหนาที่เหมาะสม มีความใส ในขณะที่เมื่อใช้ TEHP 0.025 มิลลิลิตร ฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะที่บางมาก ยากต่อการนำออกจาก petri dish และที่เมื่อใช้ TEHP 0.1 มิลลิลิตร พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาและขุ่น จึงไม่เหมาะสมต่อการใช้งาน

#### 4.3 การศึกษาปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสม

ผลจากการศึกษาปริมาณของลิแกนด์ที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์ม L-CTA โดยศึกษาปริมาณลิแกนด์ที่ 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.00 มิลลิลิตร ในการเตรียมฟิล์ม ดังแสดงในภาพที่ 7 พบว่าเมื่อปริมาณของลิแกนด์เพิ่มขึ้นค่าความเข้มข้นจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากลิแกนด์จะทำปฏิกิริยากับสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์ม ส่งผลให้



ค่าความเข้มข้นมีค่าเพิ่มขึ้น โดยปริมาณของลิแกนด์ที่ 4 มิลลิกรัม เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากให้ค่าความเข้มข้นสูงที่สุดในขณะที่ปริมาณของลิแกนด์ที่ 6.0, 8.0 และ 10.00 มิลลิกรัม นั้นค่าความเข้มข้นจะลดต่ำลง ฟิล์มที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะขุ่นขาว เป็นผลมาจากปริมาณของลิแกนด์มีมากเกินไปไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับ CTA ได้ ทำให้ไปเกิดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันกับคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์น้อยลง ส่งผลให้ค่าความเข้มข้นมีค่าลดลงตามลำดับ

#### 4.4 การศึกษาผลของ pH ในการตรวจวัด

ผลจากการศึกษาผลของ pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัด โดยศึกษา pH ในช่วง 3.0-6.0 ดังแสดงในภาพที่ 8 พบว่าเมื่อ pH เพิ่มขึ้นค่าความเข้มข้นจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากในสภาวะที่ pH เป็นกรด ลิแกนด์ L จะถูกโปรโทเนต (Wang *et al.*, 2012) ทำให้ไม่สามารถไปจับกับคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ส่งผลให้ค่าความเข้มข้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยที่ pH 5.0 มีความเหมาะสมมากที่สุดเนื่องจากให้ค่าความเข้มข้นสูงที่สุด ในขณะที่ pH 6.0 จะเห็นได้ว่าค่าความเข้มข้นจะลดต่ำลง เป็นผลมาจากการเกิดการตกตะกอน  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Pang *et al.*, 2009) ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ลดลง จึงส่งผลให้ค่าความเข้มข้นที่วัดได้มีค่าลดลงเช่นกัน

#### 4.5 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด

ผลจากการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด โดยศึกษาเวลาที่ 1, 5, 10, 15, 20 และ 25 นาที ดังแสดงในภาพที่ 9 พบว่าเมื่อใช้เวลาในการตรวจวัดเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้น อันเป็นผลมาจากคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์เกิดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันกับลิแกนด์ L ได้มากขึ้นทำให้ค่าความเข้มข้นมีค่าเพิ่มขึ้นตาม โดยที่เวลาตั้งแต่ 15 นาทีเป็นต้นไปค่าความเข้มข้นจะมีค่าคงที่อย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเกิดความสมดุลของคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ที่จับกับลิแกนด์ L ดังนั้นเวลา 15 นาที จึงเป็นเวลาที่เหมาะสมมากที่สุดที่ใช้ในการตรวจวัด

### 5. การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ที่สามารถตรวจวัดได้

จากการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ที่สามารถตรวจวัดได้ โดยศึกษาความเข้มข้นในช่วง 0.05-20 ppm ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ดังแสดงในภาพที่ 10-A และ 10-B ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ที่สามารถตรวจวัดได้ต่อความเข้มข้น พบว่าความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ที่ 0.05-4.00 ppm ค่าความเข้มข้นมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นเส้นตรง เป็นผลมาจากคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้เกิดเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันกับลิแกนด์ L ได้มากขึ้นเช่นกัน จึงส่งผลให้ค่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้นตามลำดับ และที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 5.00 ppm เป็นต้นไป ค่าความเข้มข้นมีค่าคงที่อย่างต่อเนื่อง เป็นผลมาจากการอิ่มตัวของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์กับลิแกนด์ L

### 6. การหาขีดจำกัดการตรวจวัด (Detection limit) ของ $\text{Cu}^{2+}$ ด้วยฟิล์ม L-CTA

การหาขีดจำกัดในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ สามารถหาได้จากการนำข้อมูลการหาความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไฮดรอกไซด์ที่สามารถตรวจวัดได้ในช่วงที่เป็นเส้นตรงมาสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง





ความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออนกับความเข้มสี ดังแสดงในภาพที่ 11 ซึ่งได้ค่าความชันจากสมการเท่ากับ 1.0067 และได้ค่า  $\sigma$  เท่ากับ 0.2 จากนั้นเมื่อนำไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดตามสมการที่ 1 จะได้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน เท่ากับ 0.6 ppm

### 7. การหาขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (Limit of quantitation) ของคอปเปอร์ (II) ไอออน ด้วยฟิล์ม L-CTA

ผลการหาขีดจำกัดในการตรวจวัดเชิงปริมาณของคอปเปอร์ (II) ไอออน โดยใช้สมการที่ 2 และค่าความชันของกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีกับความเข้มข้นของสารละลายคอปเปอร์ (II) ไอออน ดังแสดงในภาพที่ 11 พบว่าเมื่อค่า  $\sigma$  เท่ากับ 0.2 จะได้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนเชิงปริมาณ เท่ากับ 2 ppm

### 8. การหาปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออน ในตัวอย่างน้ำทิ้งในห้องปฏิบัติการ

จากผลการศึกษาการหาปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำทิ้งจากห้องปฏิบัติการ โดยใช้ชุดตรวจวัดที่เตรียมได้ โดยเตรียมความเข้มข้นที่แน่นอนของคอปเปอร์ (II) ไอออนที่ 1.5 และ 2.5 ppm เติมนลงในตัวอย่างน้ำทิ้งดังตารางที่ 1 ผลการตรวจวัดปริมาณคอปเปอร์ (II) ไอออนในตัวอย่างน้ำทิ้งพบว่าสามารถตรวจวัดได้อย่างแม่นยำทั้ง 2 ความเข้มข้น โดยในตัวอย่างที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ (II) ไอออน 1.5 ppm สามารถตรวจวัดได้ 1.57 ppm คิดเป็นร้อยละการได้กลับคืน (% recovery) เท่ากับ 104.67% ส่วนตัวอย่างที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ (II) ไอออน 2.5 ppm สามารถตรวจวัดได้ 2.54 ppm คิดเป็นร้อยละการได้กลับคืน (% recovery) เท่ากับ 101.60%

### **สรุปผลการวิจัย**

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ L ที่เป็นอนุพันธ์ของโรดามีน บี เพื่อนำมาเป็นชุดตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ด้วยตาเปล่าบนวัสดุรองรับเซลลูโลสไทรอะซิเตท โดยลิแกนด์ L สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบ Rhodamine B hydrazine และ salicylaldehyde ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีชมพู มีร้อยละของผลิตภัณฑ์เท่ากับ 81 เมื่อนำลิแกนด์ L มาพัฒนาเป็นชุดตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออนด้วยตาเปล่าบนวัสดุรองรับเซลลูโลสไทรอะซิเตท พบว่าวัสดุที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นฟิล์มบางใส จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดไอออนของโลหะชนิดต่างๆ พบว่าวัสดุดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงกับคอปเปอร์ (II) ไอออนได้เป็นอย่างดี โดยที่ไอออนของโลหะชนิดอื่น ๆ ไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างใด มีเพียง คอปเปอร์ (II) ไอออนเท่านั้นที่ทำให้สีของวัสดุที่เตรียมได้เปลี่ยนจากฟิล์มใสไม่มีสีเป็นสีชมพู อันเป็นผลเนื่องจากคอปเปอร์ (II) ไอออน ไปสร้างพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับลิแกนด์ L แล้วเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปิดของวง spiro lactam ในโครงสร้างของลิแกนด์ L จากการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน คือ pH เท่ากับ 5.0 โดยใช้เวลาในการตรวจวัด 15 นาที พบว่าวัสดุดังกล่าวสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออนที่มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นระหว่าง 0.05 – 4.0 ppm



มีค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.6 ppm และปริมาณความเข้มข้นของคอปเปอร์ (II) ไอออนต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้มีค่าเท่ากับ 2.0 ppm และสามารถนำชุดการตรวจวัดนี้ไปใช้ในการตรวจวัดคอปเปอร์ (II) ไอออน ในตัวอย่างจริงได้

### กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยตลอดทั้งโครงการ จากทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2562 ของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา หมายเลขสัญญา SC13/2562

### เอกสารอ้างอิง

Abdelaal, M. Y., Sobahi, T. R. & El-Shishtawy, R. M. (2014). Chromophoric thin film based on cellulose triacetate blends for sensing metal ions. *Competes Rendus Chimie*, 17, 557-562.

Baslaka, C. & Kursunlu, A. N. (2018). A Naked-eye Fluorescent Sensor for Copper(ii) Ions Based on a Naphthalene Conjugate Bodipy Dye. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17, 1091-1097.

Chamjangali, M. A., Soltanpanah, S., & Goudarzi, N. (2009). Development and Characterization of a Copper Optical Sensor Based on Immobilization of Synthesized 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone on a Triacetylcellulose Membrane. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138(1), 251-256.

Chen, Y., Chen, B., Han, Y. (2016). A Novel Rhodamine-based Fluorescent Probe for the Fluorogenic and Chromogenic Detection of Pd<sup>2+</sup> Ions and Its Application in Live-cell Imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 1-7.

Choi, Y. W., Lee, J. J., You, G. R, Lee, S. Y. & Kim, C. (2015). Chromogenic Naked-eye Detection of Copper ion and Fluoride. *RSC Advance*, 5, 86463-86472.

Han, S. O., Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. & Park, W. H. (2005). Ultrafine Porous Fibers Electrospun from Cellulose Triacetate. *Materials Letters*, 59, 2998-3001.



- Kumawat, L. K., Mergu, N., Singh, A. K. & Gupta, V. K. (2015). A novel Optical Sensor for Copper Ions Based on Phthalocyanine Tetrasulfonic Acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 212, 389-394.
- Levi, S. & Purdy, W. C. (1980). The AAS Determination of Copper and Zinc Levels in the Serum of Hemodialysis Patients. *Clinical Biochemistry*, 19, 253-258.
- Pang, F. M., Teng, S. P., Teng, T. T. & Omar, A. K. M. (2009). Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation Flocculation Methods from Aqueous Solutions. *Water Quality Research Journal of Canada*, 44, 1-9.
- Rotondo, E., Pietropaolo, R., Tresoldi, G., Faraone, F. & Cusmano, F. (1976). Mechanism of Formation of Schiff base Complexes. Part. I. Reaction of Ni(bis-salicylaldehyde) with Primary Amines. *Inorganica Chimica Acta*, 17, 181-191.
- Rouis, A., Darbost, U., Bonnamour, I. & Ouada, H.B. (2015). Development and Characterization of a Copper Ion-selective Optical Sensor Based on a Novel Calix[4]dicyano-diimidazole Thin Film. *Materials Chemistry and Physics*, 164, 145-149.
- Santos, É. J., Herrmann, A. B., Olkuszewski, J. L., Pierre, T. D. S. & Curtius, A. J. (2005). Determination of Trace Metals in Electrolytic Copper by ICP-OES and ICP-MS. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, 681-687.
- Strausak, D., Mercer, J. F. B., Dieter, H. H., Stremmel, W. & Multhaup, G. (2001). Copper in Disorders with Neurological Symptoms: Alzheimer's, Menkes, and Wilson diseases. *Brain Research Bulletin*, 55, 175-185.
- Wang, J., Yang, Q., Song, H. & Zhang, W. (2012). A Fluorescent Probe of N'-formyl-rhodamine B Hydrazone: Structure and Spectral Properties of Protonation Behaviour. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 10, 7677-7680.



Xiang, Y., Tong, A., Jin, P., Ju, Y. (2006). New Fluorescent Rhodamine Hydrazone Chemosensor for Cu(II) with High Selectivity and Sensitivity. *Organic Letters*, 8, 2863-2866.

Zhang, L.-Z. (2013). Conjugate Heat and Mass Transfer in Heat Mass Exchanger Ducts: Chapter 12 - Novel Materials for Heat and Mass Exchangers. *Novel Materials for Heat and Mass Exchangers*, 335-369.