



การเตรียมผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล/คาร์บอนดอท และการประยุกต์เพื่อตรวจวัดสารโนนิลฟีนอลในตัวอย่างสิ่งแวดล้อม

Preparation of Cotton Fabrics Coated with Molecularly Imprinted Polymers/Carbon Dots and Application for Nonylphenol Detection in Environmental Samples

สุธิตา ประดับ และ นิสากร ทองก้อน*

Sutita Pradub and Nisakorn Thongkon*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi

Received : 21 June 2021

Revised : 8 August 2021

Accepted : 29 September 2021

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล/คาร์บอนดอท (MIP/CDs) สำหรับการตรวจวัดสารโนนิลฟีนอล (NP) ในระบบสารละลายและบนผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วยเตตระเอทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (CF) ทำการสังเคราะห์ MIP/CDs ในสภาวะที่มีสาร NP ซึ่งเป็นแม่แบบ ใช้ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (APTES) เป็นมอนอเมอร์ และ เตตระเอทอกซีไซเลน (TEOS) เป็นตัวเชื่อม ภายหลังจากการจัดโมเลกุลแม่แบบเดิมออกทำให้ได้ผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วย MIP/CDs (CF-MIP/CDs) ที่แสดงสมบัติการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่แรงและมีความจำเพาะเจาะจงสูง ทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CF-MIP/CDs ด้วยเครื่อง FTIR, SEM และ EDS ตามลำดับ อธิบายพฤติกรรมการดูดซับของ CF-MIP/CDs ได้โดยใช้แบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิชและแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม ค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดของ CF-MIP/CDs เท่ากับ $1111 \mu\text{g/g}$ และการดูดซับเข้าสู่สมดุลประมาณ 10 นาที ทำการศึกษากการตอบสนองต่อฟลูออเรสเซนซ์สำหรับสาร NP ในเบื้องต้นด้วยสมาร์ทโฟนและโปรแกรม ImageJ สำหรับการวัด Gray intensity วิธีที่น่าเสนอประสบความสำเร็จในการนำไปใช้ในการตรวจวัดสาร NP ในตัวอย่างดิน ด้วยร้อยละการได้กลับคืนมา 99.2-101.2% และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 0.52-14.6% แสดงให้เห็นถึงการนำไปใช้ได้อย่างดีเยี่ยมในการวิเคราะห์ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ : คาร์บอนดอท; ผ้าฝ้าย; ฟลูออเรสเซนซ์; พอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล; โนนิลฟีนอล



Abstract

In this research molecularly imprinted polymers/ carbon dots (MIP/CDs) for nonylphenol (NP) detection were prepared in solution system and on tetradecyltrimethylammonium bromide modified cotton fabrics (CF). The MIP/CDs were synthesized in the presence of NP as a template, using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as a functional monomer and tetraethoxysilane (TEOS) as a crosslinker. After removal of original template molecules, the cotton fabrics coated with MIP/CDs (CF-MIP/CDs) exhibited strong fluorescent property and high selectivity. The morphological characteristics of the CF-MIP/CDs were investigated using FTIR, SEM and EDS, respectively. The adsorption behavior of the CF-MIP/CDs was described using Freundlich adsorption isotherm and pseudo-first order kinetic models. The maximum adsorption capacity of the CF-MIP/CDs was 1111 $\mu\text{g/g}$ and the adsorption equilibrium could be achieved about 10 min. The fluorescent response for NP was preliminarily investigated with smartphone and ImageJ program for Gray intensity measurement. The proposed method was successfully applied for the detection of NP in soil samples with the recoveries from 99.2-101.2% and the relative standard deviation from 0.52-14.6%, showing promising potential application in environmental sample analysis.

Keywords : carbon dots ; cotton fabrics ; fluorescence ; molecularly imprinted polymers ; nonylphenol

บทนำ

ในปัจจุบันมีการใช้สารลดแรงตึงชนิดที่ไม่มีประจุโดยเฉพาะในกลุ่มของสารอัลคิลพอลิเอทอกซิลेट (APnEOs) เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดที่ใช้ในครัวเรือนหรือในภาคอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังใช้เป็นองค์ประกอบในยาฆ่าแมลง ใช้เป็นสารเติมแต่งในพลาสติกและอิมัลชันไฟเออร์ เป็นต้น สารโนนิลฟีนอลพอลิเอทอกซิลेट (NPnEOs) เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มสาร APnEOs ถึงร้อยละ 80 ของการผลิตทั้งหมด มีการใช้อย่างแพร่หลายในปริมาณมากทำให้เมื่อมีการปล่อยน้ำเสียที่มาจากบ้านเรือน ชุมชน หรือ โรงงานอุตสาหกรรม ทั้งการทิ้งลงในแหล่งน้ำธรรมชาติโดยตรง หรือผ่านระบบบำบัดน้ำเสีย ล้วนก่อให้เกิดการปนเปื้อนของสาร NPnEOs ในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในแหล่งน้ำ ดินตะกอน หรือ ดิน (Ying *et al.*, 2002; Soares *et al.*, 2008) สาร NPnEOs จัดว่าเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดที่ไม่มีประจุ โดยทั่วไปโครงสร้างของสารประกอบไปด้วยส่วนหัวที่มีขั้วและชอบน้ำ (Hydrophilic head) ซึ่งเป็นสายโซ่ยาวของหมู่เอทอกซิลेट โดยเฉลี่ยเท่ากับ 9 ($n = 9$) ที่ใช้ในทางการค้า และส่วนหางที่ไม่มีขั้วและไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic tail) ซึ่งเป็นหมู่นิล สาร NPnEOs ด้วยตัวสารเองไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่จากการย่อยสลายจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม การย่อยสลายเกิดขึ้นได้ทั้งในสภาวะที่มีอากาศ (Aerobic degradation) ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสายโซ่เอทอกซิลेटที่สั้นลง เช่น NP1EO หรือ NP2EO เป็นต้น โดยความมีพิษจะเพิ่มขึ้นตามสายโซ่เอทอกซิลेटที่สั้นลง หรือ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่คาร์บอกซิลิก เช่น NPnEC ($n = 1-3$) การย่อยสลายที่เกิดขึ้นในสภาวะที่ไร้อากาศ (Anaerobic degradation) จะย่อยสลายได้สารโนนิลฟีนอล (NP) ซึ่งมีพิษมากที่สุดในการบรรดาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายสาร NPnEOs โดยเฉพาะสาร NP จัดว่าเป็นสารรบกวนการทำงานของต่อมไร้ท่อ (Endocrine disrupting chemicals) สาร NP สามารถรบกวนการทำงานของฮอร์โมนเอสโตรเจนในสิ่งมีชีวิตได้ นอกจากนี้ยังรบกวนระบบภูมิคุ้มกันและระบบประสาท ทำให้เกิดความผิดปกติและผลเสียโดยเฉพาะต่อมนุษย์หรือสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในห่วงโซ่อาหารของมนุษย์ได้ สาร NP สะสมอยู่ในตะกอนดิน หรือ ดินได้ดีกว่าสะสมอยู่ในน้ำ (Zhang *et al.*, 2016) ทำให้ วิธีในการวิเคราะห์ทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณที่สามารถตรวจวัดสาร NP ในสิ่งแวดล้อม ได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ และน่าเชื่อถือ เป็นเรื่องที่สำคัญ

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณของสาร NP ที่พบในงานวิจัยต่างๆ มีการใช้เทคนิคทางลิควิดโครมาโทกราฟี (LC) แก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโทรเมทรี (MS) หรือ เทนเด็มแมสสเปกโทรเมทรี (MS/MS) (Xiao *et al.*, 2006; Núñez *et al.*, 2007; Llorca-Pórcel *et al.*, 2009; Deng *et al.*, 2019) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวต้องใช้เครื่องมือขนาดใหญ่ ใช้ผู้เชี่ยวชาญซึ่งต้องทำการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการทางเครื่องมือเท่านั้น รวมทั้งค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูง ดังนั้นการพัฒนานิ่วในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณที่ใช้อุปกรณ์ขนาดเล็ก ตรวจวัดสารได้ง่าย สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการที่ต้องการตรวจวัดได้อย่างเจาะจง ทันท่วงที รวดเร็ว สามารถวิเคราะห์สาร NP ในระดับความเข้มข้นในช่วงต่ำถึงสูงโดยให้ผลการทดลองที่ถูกต้อง น่าเชื่อถือได้ เป็นเรื่องที่น่าสนใจ

ในปัจจุบันนี้มีการสร้างอุปกรณ์ตรวจวัดสาร NP โดยใช้การเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารที่ต้องการตรวจวัดกับสมบัติการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของวัสดุที่ใช้เคลือบลงบนอุปกรณ์ตรวจวัด เช่น วัสดุนาโน (Nanomaterials) ควอนตัมดอท (Quantum dots) สีย้อมที่ให้แสงฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence dyes) วัสดุคาร์บอน (Carbon materials) และ สารในกลุ่มโครงข่ายโลหะ (Metal-organic framework) เป็นต้น (Gaviria-Arroyave *et al.*, 2020; Qin *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2020;



Wang *et al.*, 2021) โดยเฉพาะอย่างยิ่งคาร์บอนดอท ซึ่งเป็นสารที่เตรียมได้จากวัสดุคาร์บอน มีสมบัติเด่นในแง่ของการสังเคราะห์ด้วยวิธีอย่างง่าย และ ไม่ได้ใช้สารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีเสถียรภาพต่อแสง และที่สำคัญสามารถคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้ดี แต่อุปกรณ์ตรวจวัดที่มีการเคลือบคาร์บอนดอท ยังมีขีดจำกัดในด้านของการตรวจวัดสารอย่างเฉพาะเจาะจง ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดสาร NP ได้อย่างเฉพาะเจาะจงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

งานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล โดยใช้สาร NP เป็นโมเลกุลแม่แบบ โดยทำการเตรียมพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล/คาร์บอนดอท (MIP/CDs) ในระบบสารละลาย และทำการเคลือบบนผ้าฝ้ายด้วยวิธีที่ง่าย เนื่องจากผ้าฝ้ายสามารถปรับสภาพให้มีสมบัติที่ต้องการได้อย่างง่าย เมื่อทำการสกัดสาร NP ที่เป็นแม่แบบออก ทำให้สามารถดูดซับเฉพาะสาร NP ศึกษาประสิทธิภาพของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วย MIP/CDs ในการดูดซับสาร NP พฤติกรรมการดูดซับ และการนำไปใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดสาร NP โดยการวัดการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสาร NP เพิ่มขึ้นด้วยสมาร์ตโฟนและโปรแกรม ImageJ เพื่อนำไปใช้ในการตรวจวัดสาร NP ในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมจริง เช่น ตัวอย่างดิน ได้

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียม MIP/CDs ในระบบสารละลาย

ซึ่งกรดซิติริก 0.10xx กรัม ลงในปิกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นละลายด้วย N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropylmethylmethoxysilane (AEAPMS) ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟเป็นเวลา 8 นาที โดยศึกษาผลของกำลังวัตต์ในช่วง 600-800 วัตต์ และเมื่อทราบกำลังวัตต์ที่เหมาะสมศึกษาผลของระยะเวลาในช่วง 5-10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไประเหยแห้งและอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสาร AEAPMS/CDs ที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นสารละลายให้ได้ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นนำมาปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ลงในปิกเกอร์ที่มีสาร NP 0.20xx กรัม Sonicate เป็นเวลา 20 นาที เติม APTES ปริมาตร 350 ไมโครลิตร TEOS ปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร แอมโมเนียปริมาตร 200 ไมโครลิตร และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 800 ไมโครลิตร ทำการ Sonicate เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการกรองและล้างตะกอนด้วยเอทานอล จะได้ของแข็ง MIP/NP/CDs ที่มีสาร NP template อยู่ในโครงสร้าง ทำการระเหยแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการสกัดสาร NP ออกจาก MIP/NP/CDs โดยใช้สารละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมและระยะเวลาในการ Sonicate ในช่วง 30-60 นาที เพื่อสกัดสาร NP ออกให้หมด ยืนยันเอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สมาร์ตโฟนทำการถ่ายภาพภายใต้แสง UVA ภายในกล่องอุปกรณ์และเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (F-2500 fluorescence spectrometer; Hitachi, Japan) ที่ความยาวคลื่นของการกระตุ้นเท่ากับ 225 นาโนเมตร และความยาวคลื่นของการคายแสงที่ 305 นาโนเมตร เพื่อตรวจวัดความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสาร NP เทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของสาร NP ในสารละลาย

ผลของความเข้มข้นของ NP ที่มีต่อการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ MIP/CDs

ปีเปตสารละลาย NP ความเข้มข้น 0, 300, 700, 1000, 3000 และ 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ลงในหลอดทดลองขนาด 20 มิลลิลิตร ที่มีสาร MIP/CDs 0.05xx กรัม จำนวน 6 หลอด ทำการเขย่าและนำมาตรวจวัดด้วย



เครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ กำหนดความยาวคลื่นของการกระตุ้นเท่ากับ 360 นาโนเมตร และความยาวคลื่นของการคายแสงที่ 450 นาโนเมตร สำหรับการตรวจวัดความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสาร MIP/CDs

การเตรียมผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยสาร MIP/CDs

นำผ้าฝ้าย 100% ที่มีเส้นใยทักทอ 220 เส้นต่อตารางนิ้ว ขนาด 20x20 เซนติเมตร จำนวน 1 ชิ้น แช่ในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 5% w/v ปริมาตร 600 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นระยะเวลา 180 นาที เพื่อกำจัด wax และ pectin ทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนหมดความเป็นเบสและเป็นกลาง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 5 นาที ในตู้อบ จากนั้นนำมาตัดให้ได้ขนาด 2x2 เซนติเมตร นำชิ้นผ้าที่ได้มาแช่ในสารละลาย TTAB ความเข้มข้น 1250 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ทำการปั่นด้วยเครื่อง vortex เป็นเวลา 10 นาที นำผ้าออกล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและทิ้งให้แห้งในที่มืด

ชั่งสาร NP 0.5xx กรัม ใส่ลงในขวด PE ขนาด 50 มิลลิลิตร ทำการปิเปตสารละลาย AEAPMS/CDs ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ลงไปผสมโดยทำการ vortex เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วยสาร TTAB (CF) จำนวน 1 ชิ้น ใส่ลงไปในขวด PE ทำการเติม APTES, TEOS แอมโมเนียปริมาตร 100 ไมโครลิตร และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 200 ไมโครลิตร ทำการ vortex เป็นเวลา 15 นาที และทิ้งไว้เป็นระยะเวลาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน นำชิ้นผ้าออกและทำการล้างด้วยเอทานอล ทิ้งให้แห้งในที่มืด ทำการศึกษาผลของปริมาตรของ APTES ในช่วง 100-250 ไมโครลิตร และปริมาตรของ TEOS ในช่วง 0.25-2.00 มิลลิลิตร และระยะเวลาในการเกิดพอลิเมอไรเซชันในช่วง 30-180 นาที เพื่อให้ได้ผ้าฝ้ายที่เคลือบ MIP/CDs สามารถ Template สาร NP ได้สูงสุด (CF-MIP/NP/CDs) โดยการวิเคราะห์สารละลายที่เหลือด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ นำ CF-MIP/NP/CDs ที่เตรียมได้ มาสกัดสาร NP โดยใช้สารละลายผสมระหว่างเอทานอลและน้ำด้วยอัตราส่วน 1: 4 v/v ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ทำการ vortex เป็นเวลา 10 นาที และทิ้งให้แห้งในที่มืด ทำการเตรียม CF-NIP/CDs โดยวิธีเดียวกันเพื่อใช้เป็นตัวควบคุม ทำการยืนยันเอกลักษณ์ของชิ้นผ้าก่อนและหลังเคลือบด้วย MIP/CDs ด้วยสมาร์ทโฟนเพื่อทำการถ่ายภาพภายใต้แสง UVA ในกล่องอูปรกรณ์ และยืนยันเอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FTIR โดยใช้ ATR mode (Thermo Fisher Scientific Nicolet 7000 with PIKE instruments) เครื่อง SEM (รุ่น JSM-6610 LV บริษัท JEOL ประเทศไทย) และ EDS (รุ่น INCAx-act บริษัท OXFORD ประเทศไทย) เพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิว

การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs

ปิเปตสารละลาย NP ความเข้มข้น 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ลงในขวด PE ที่มี CF-MIP/CDs 1 ชิ้น ทำเขย่าด้วยเครื่อง vortex ที่ shake ระดับ 3 เป็นเวลา 0, 2, 4, 8, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำ CF-MIP/CDs ออกมาทิ้งไว้ให้แห้งในที่มืด นำส่วนสารละลายไปตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ เพื่อทราบความเข้มข้นของ NP ที่เหลือในสารละลายเมื่อเทียบกับกราฟมาตรฐานของสารละลาย NP เพื่อนำไปคำนวณหาความสามารถในการดูดซับที่เวลาใดๆ (q_t) นอกจากนี้นำข้อมูลที่ได้ไปศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมและแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเทียมแสดงดังสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ดังนี้



$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

โดยที่ q_e และ q_t (ไมโครกรัมต่อกรัม) เป็นค่าความสามารถของการดูดซับที่สมดุล และที่เวลาใดๆ ตามลำดับ k_1 และ k_2 คือค่าคงที่อัตราเร็วของจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม และ อันดับสองเทียมตามลำดับ

ทำการศึกษาความสามารถของการดูดซับสาร NP ความเข้มข้นในช่วง 0 ถึง 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร เป็นเวลา 10 นาที ตามแบบจำลองไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ (สมการที่ 3 และ 4) และของฟรุนดลิช (สมการที่ 5) ดังนี้

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

โดยที่ K_L (ลิตรต่อไมโครกรัม) คือค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์ q_m (ไมโครกรัมต่อกรัม) คือค่าความสามารถในการดูดซับสูงสุด C_0 (ไมโครกรัมต่อลิตร) คือความเข้มข้นของ NP สูงสุด R_L คือ ค่า dimensionless constant k_f (ไมโครกรัมต่อกรัม) (ลิตรต่อไมโครกรัม)^{1/n} คือ ค่าคงที่ไอโซเทอมการดูดซับของฟรุนดลิช และ $1/n$ คือ heterogeneity factor ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับ CF-NIP/CDs

การตรวจวัดสาร NP ในตัวอย่างดินโดยใช้ CF-MIP/CDs ร่วมกับสมาร์ตโฟนและโปรแกรม ImageJ

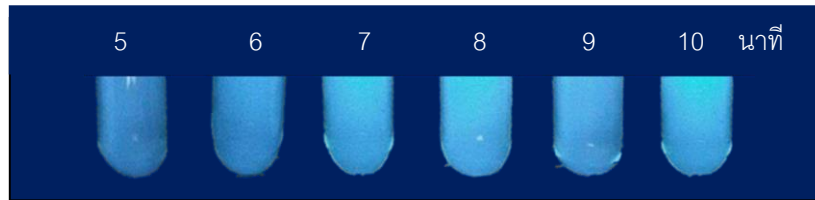
นำ CF-MIP/CDs มาตรวจวัดสารละลาย NP ในช่วงความเข้มข้น 0-5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร ที่อยู่ในขวด PE ทำเขย่าด้วยมือเป็นเวลา 5 นาที นำ CF-MIP/CDs ออกมาทิ้งให้แห้งในที่มืดและใช้สมาร์ตโฟนถ่ายภาพภายใต้แสง UVA ในทิศทาง 90° กับแสงจากหลอด UVA นำภาพถ่ายที่ได้มาประมวลผลด้วยโปรแกรม ImageJ เพื่อวัดค่าความเข้มแสงในโหมด RGB และนำไปตรวจวัดสาร NP ในตัวอย่างดินที่เก็บภายในบริเวณชุมชน จังหวัดกรุงเทพมหานคร

ผลการวิจัย

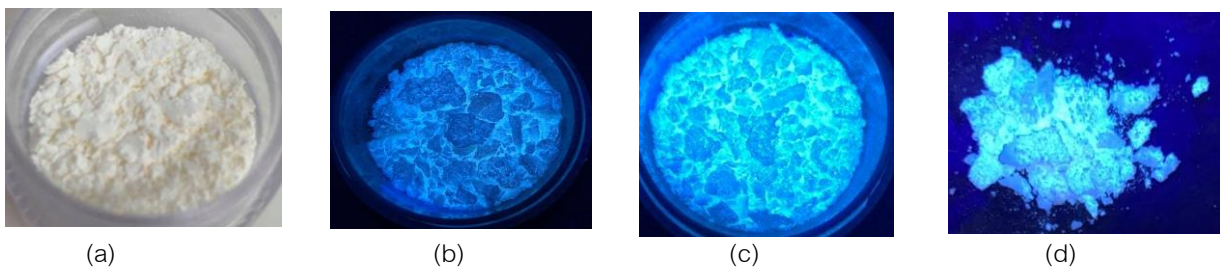
การเตรียมสาร MIP/CDs ในระบบสารละลาย

ในเบื้องต้นได้ทำการเตรียมสาร MIP/NP/CDs ที่มีสาร NP เป็นโมเลกุลแม่แบบในระบบสารละลายก่อน โดยทำการสังเคราะห์คาร์บอนดอทที่มีการปรับสภาพด้วยสาร AEAPMS ซึ่งเป็น organosilanes เพื่อให้สามารถห่อหุ้มและเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันรวมทั้งเทมเพลตสารที่สนใจได้ สารตั้งต้นที่ใช้คือ กรดซิติริก ทำปฏิกิริยากับ AEAPMS ให้ความร้อนโดยใช้

เครื่องไมโครเวฟ สภาวะที่เหมาะสมคือ ทำการสังเคราะห์ที่ 700 วัตต์ เนื่องจากสารละลายมีสีน้ำตาลแดงที่คงที่จากการสังเกตด้วยตาเปล่าและไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ เมื่อศึกษาผลของเวลาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ 8 นาที เนื่องจากสารละลายมีการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นแสงสีฟ้าที่สว่างและเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากภายใต้แสง UVA แสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 สารละลายของ AEAPMS/CDs ที่สังเคราะห์เมื่อใช้ไมโครเวฟ 700 วัตต์ ที่เวลาต่างๆ



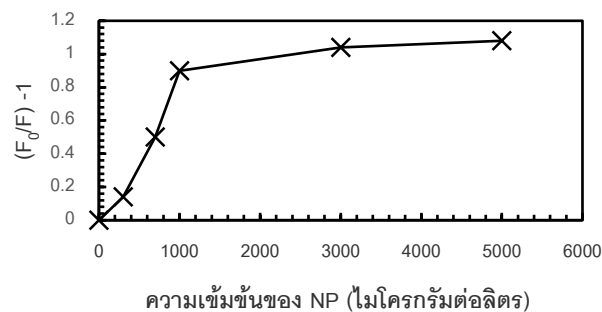
ภาพที่ 2 สาร (a) MIP/NP/CDs ภายใต้แสงปกติ (b) MIP/NP/CDs, (c) MIP/CDs และ (d) NIP/CDs ภายใต้แสง UVA

ในการสังเคราะห์ MIP/CDs ที่มีสาร NP เป็นแม่แบบนั้นสภาวะเริ่มต้นที่ทำการทดลองคือใช้สารละลาย AEAPMS/CDs ความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 40.00 มิลลิตร ผสมกับสาร NP 0.20xx กรัม โดยทำการ Sonicate เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นเติม APTES ปริมาตร 350 ไมโครลิตร TEOS ปริมาตร 1.50 มิลลิตร แอมโมเนีย (28-30%) ปริมาตร 200 ไมโครลิตร และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 800 ไมโครลิตร ทำการ Sonicate เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ของแข็งสีขาว (ภาพที่ 2(a)) เมื่อนำไปส่องแสง UVA พบการคายแสงในส่วนของคาร์บอนดอท โดยมีบริเวณที่ทึบแสงซึ่งแสดงถึงสาร NP ที่ Template เข้าไปในโครงสร้าง แสดงดังภาพที่ 2(b) เมื่อทำการสกัดสาร NP ออกจากโครงสร้างของ MIP/NP/CDs ด้วยสภาวะที่เหมาะสมคือ สกัดด้วยสารละลายผสมที่มีอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำปราศจากไอออน 1:4 ปริมาตร 10.00 มิลลิตร ทำการ Sonicate เป็นเวลา 30 นาที ภาพที่ 2(c) แสดง MIP/CDs ที่มีการสกัด NP ออกจากโครงสร้างพบว่าการคายแสงมากกว่า MIP/NP/CDs และเมื่อเปรียบเทียบกับ NIP/CDs ภาพที่ 2(d) จะพบการคายแสงที่คล้ายคลึงกัน

ผลของสาร NP ที่มีต่อการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ MIP/CDs

เมื่อนำสาร MIP/CDs มาผสมกับสารละลาย NP ที่ความเข้มข้นในช่วง 0 – 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร มาวัดค่าความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสาร MIP/CDs พบว่า MIP/CDs มีความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงลงเมื่อความเข้มข้นของ

NP เพิ่มขึ้น กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(F_0/F) - 1$ และ ความเข้มข้นของสารละลาย NP โดยที่ F_0 คือ ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ MIP/CDs และ F คือ ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ MIP/CDs ที่ลดลงเมื่อผสมกับสาร NP แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย NP กับค่า $(F_0/F) - 1$

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสาร NP สามารถทำให้เกิดการ Quenching ของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของสาร MIP/CDs ทำให้มีความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ลดลง ให้ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร และเริ่มคงที่เมื่อความเข้มข้นของสาร NP เพิ่มขึ้น แต่ความเข้มข้นของสาร NP อยู่ในระดับที่สูงและการลดลงของความเข้มแสงของฟลูออเรสเซนซ์ไม่มากเมื่อเทียบกับสภาวะที่ไม่มีสาร NP นอกจากนี้เนื่องจากในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาอุปกรณ์การตรวจวัดที่สะดวกง่าย และที่สำคัญสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณแบบ On-site ได้ จึงได้เลือกผ้าฝ้ายมาใช้เป็น Substrate เพื่อที่สามารถนำ MIP/CDs มาเคลือบและได้อุปกรณ์ตรวจวัดที่ง่ายต่อการนำไปใช้ สามารถตรวจวัดสาร NP ที่มีความเข้มข้นในระดับต่ำได้

การเตรียมผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วย MIP/CDs (CF-MIP/CDs)

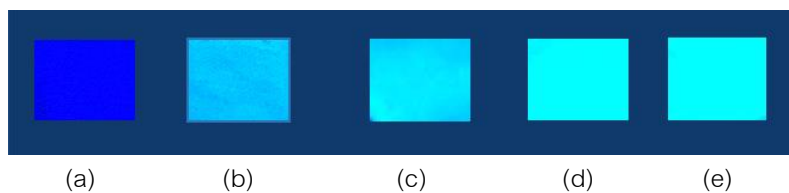
นำผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วย NaOH 5% w/v และ สาร TTAB มาใช้เป็น Substrate เพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้ APTES เป็นมอนอเมอร์ และ TEOS เป็นตัวเชื่อมพอลิเมอร์ ภายใต้สภาวะเบส โดยมี AEAPMS/CDs และ NP ศึกษาผลของปริมาณของ APTES และ TEOS พร้อมทั้งระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยดูจากชิ้นผ้าที่มีการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์น้อยที่สุดภายใต้แสง UVA และไม่มีสาร NP เหลืออยู่ในสารละลายจากการตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือใช้ APTES ปริมาตร 200 ไมโครลิตร TEOS ปริมาตร 0.50 มิลลิตร สารละลายแอมโมเนีย (28-30%) ปริมาตร 100 ไมโครลิตร และน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 200 ไมโครลิตร ผสมกับ AEAPMS/CDs สาร NP และ ผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วย TTAB ทำการ Vortex เป็นเวลา 15 นาทีและทิ้งให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 60 นาที จากสภาวะดังกล่าวทำให้ Template สาร NP เข้าไปในโครงสร้างจนหมด จากนั้นทำการสกัดสาร NP โดยใช้สารละลายผสมของเอทานอลและน้ำปราศจากไอออน อัตราส่วน 1:4 ปริมาตร 10.00 มิลลิตร ทำการ Vortex นาน 10 นาที

เพื่อให้ได้ CF-MIP/CDs ทำการเตรียม CF-NIP/CDs เช่นเดียวกับ CF-MIP/CDs โดยที่ไม่มีการ Template สาร NP เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4

ตารางที่ 1 ผลของปริมาณของ APTES และ TEOS รวมทั้งระยะเวลาที่มีต่อการสังเคราะห์ CF-MIP/NP/CDs

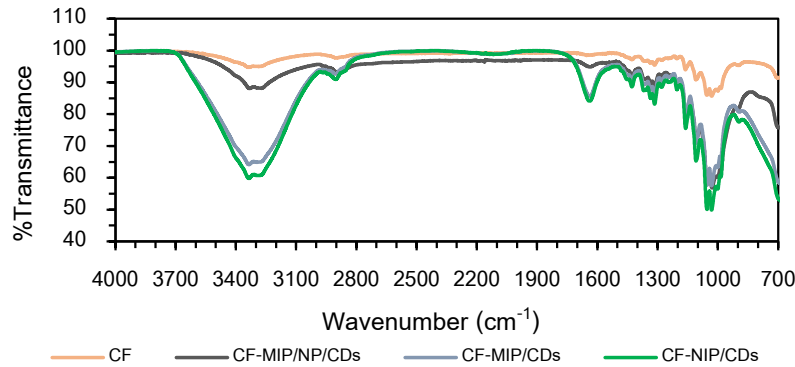
ปริมาณของ APTES (μL)	ความเข้มข้นของ NP ($\mu\text{g/L}$)	ปริมาณของ TEOS (mL)	ความเข้มข้นของ NP ($\mu\text{g/L}$)	เวลา (min)	ความเข้มข้นของ NP ($\mu\text{g/L}$)
100	185	0.25	78.5	30	110
150	41.6	0.50	0	60	0
200	0			90	0
250	20.3			120	0
				150	0
				180	70.7

โดยที่	โดยที่	โดยที่
ปริมาณของ TEOS 0.50 mL และระยะเวลา 60 min	ปริมาณของ APTES 200 μL และระยะเวลา 60 min	ปริมาณของ APTES 200 μL และ TEOS 0.50 mL



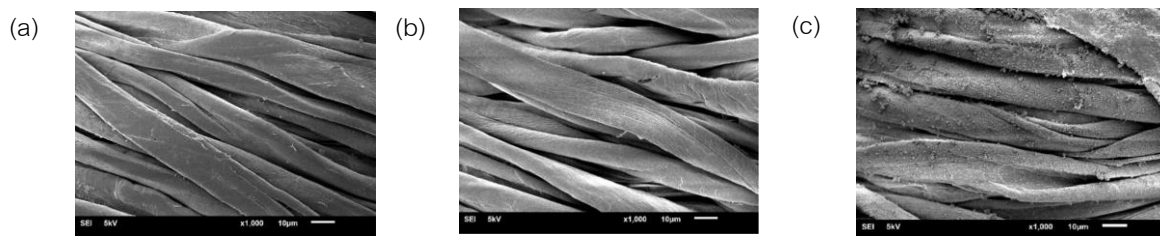
ภาพที่ 4 (a) ผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วย NaOH, (b) ผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วย TTAB (CF), (c) CF-MIP/NP/CDs, (d) CF-MIP/CDs และ (e) CF-NIP/CDs ภายใต้แสง UVA

จากภาพที่ 4 พบว่า CF-MIP/NP/CDs มีการคายแสงสีฟ้าและมีดงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับ CF-MIP/CDs ที่ทำการสกัดสาร NP ออกจากโครงสร้าง แต่มีสีฟ้าที่สว่างกว่าผ้าฝ้ายที่ไม่มีการเคลือบ MIP/CDs นอกจากนี้จะเห็นว่า CF-MIP/CDs มีสีฟ้าที่สว่างพอๆ กับ CF-NIP/CDs แสดงถึงการสกัดสาร NP ออกจากโครงสร้างได้ ทำการยืนยันเอกลักษณ์โดยนำ CF, CF-MIP/NP/CDs, CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ATR-FTIR (Thermo Fisher Scientific Nicolet 7000 with PIKE instruments) ที่ใช้ Miracle single reflection horizontal ATR accessory และมี diamond ATR crystal เพื่อให้แสงตกกระทบที่มุม 45° ทำการสแกน 216 scans และมี resolution เท่ากับ 4 cm^{-1} ได้สเปกตรัม ART-FTIR แสดงดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 ATR-FTIR สเปกตรัมของ CF, CF-MIP/NP/CDs, CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs

พบว่าสเปกตรัมของ CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs มีความคล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นว่าสามารถสกัดสาร NP ออกจากโครงสร้างได้หมด โดยมีแบนกว้างปรากฏในช่วงเลขคลื่น $3680-2971\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ $-\text{NH}_2$ และ $-\text{OH}$ พีคที่ปรากฏที่เลขคลื่น 2896 และ 2841 cm^{-1} แสดงถึง C-H stretching ของ ATPES นอกจากนี้ยังพบพีค อันเนื่องมาจาก C-N ที่เลขคลื่น 1453 cm^{-1} และ พีคของ Si-O ที่เลขคลื่น 1063 และ 1040 cm^{-1} การเพิ่มขึ้นของ % Transmittance หรือการลดลงของพีคที่เกี่ยวข้องกับ APTES ความแตกต่างในความเข้มของพีคทุกตำแหน่ง เลขคลื่นของ CF เทียบกับ CF-MIP/NP/CDs เป็นการยืนยันว่ามี MIP/NP/CDs บน CF นอกจากนี้ทำการยืนยันเอกลักษณ์ โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM แสดงดังภาพที่ 6 และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS แสดงดัง ตารางที่ 2 พบว่า ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM ของ ผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วย NaOH แสดงพื้นผิวของเส้นใยที่ราบเรียบ เนื่องจากได้กำจัดส่วนที่เป็น wax และ pectin เมื่อทำการปรับสภาพผ้าฝ้ายด้วยสาร TTAB จะเห็นพื้นผิวที่ขรุขระขึ้น เนื่องจากมีสาร TTAB คลุมอยู่บนผิวหน้าของผ้าฝ้าย และเมื่อทำการเคลือบด้วย MIP/NP/CDs ที่มีการ Template สาร NP จะเห็นลักษณะของพื้นผิวเส้นใยที่ขรุขระเพิ่มขึ้น มีลักษณะของสารที่จับตัวเป็นก้อนอยู่บนพื้นผิว เมื่อพิจารณาผลของ EDS พบโบรมีนอะตอมใน CF เป็นการยืนยันถึงการมีสาร TTAB อยู่บนพื้นผิวของผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วยเบส องค์ประกอบของ Si เป็นการยืนยันว่า MIP/NP/CDs เคลือบอยู่บนพื้นผิวของ CF



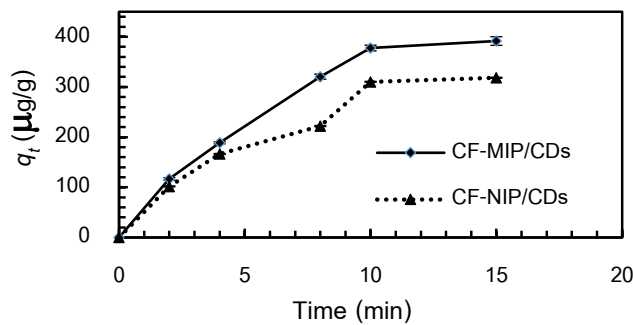
ภาพที่ 6 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM ของ (a) ผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพด้วย NaOH, (b) CF, (c) CF-MIP/NP/CDs และ (d) การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วย EDS

ตารางที่ 2 ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวของผ้าฝ้ายที่ปรับสภาพ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS

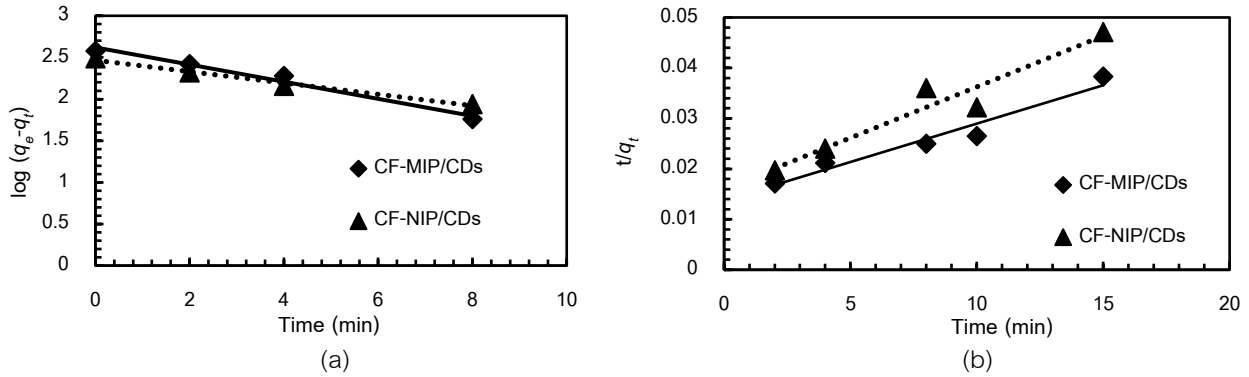
NaOH-cotton fabrics	CF	CF-MIP/NP/CDs
C 53.8%	C 57.5%	C 50.0%
O 46.2%	O 42.5%	O 47.5%
	Br 0.02%	Br 2.4%
		Si 0.01%

การศึกษาพฤติกรรมการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs

เมื่อนำ CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs มาดูดซับสารละลาย NP ความเข้มข้น 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10.00 มิลลิลิตร เป็นเวลา 0, 2, 4, 8, 10 และ 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง นำสารละลายที่เหลือหลังการดูดซับไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ โดยนำค่าความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ NP ที่วัดได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นของ NP ที่เหลือ และคำนวณค่าความสามารถของการดูดซับที่เวลาใด (q_t) เมื่อทำการพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า q_t กับเวลา (ภาพที่ 7) พบว่าการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่ม และเริ่มคงที่ที่เวลา 10 นาที โดยมี ค่า q_t ของ CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs เท่ากับ 378 และ 310 ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า CF-MIP/CDs มีความสามารถในการดูดซับสาร NP ได้สูงกว่า CF-NIP/CDs เพื่อให้เข้าใจพฤติกรรมการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs ได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับสารตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมและอันดับสองเทียมพบว่าสามารถคำนวณค่า q_e และ k_1 ได้จาก intercept และ slope ตามลำดับของกราฟพลอตระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ และ t ตามสมการที่ 1 (ภาพที่ 8(a)) นอกจากนี้คำนวณค่า q_e และ k_2 จาก slope และ intercept ของกราฟที่พลอตระหว่าง t/q_t และ t ตามสมการที่ 2 (ภาพที่ 8(b)) ค่าคงที่ของไอโซเทอร์มจลนศาสตร์ที่คำนวณได้และค่า R^2 ของแบบจำลองทั้งสองแสดงดังตารางที่ 3



ภาพที่ 7 ผลของเวลาที่มีต่อการดูดซับสาร NP ที่ความเข้มข้น 5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs



ภาพที่ 8 จลนศาสตร์ของการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs ของแบบจำลองจลนศาสตร์

(a) อันดับหนึ่งเทียม และ (b) อันดับสองเทียม

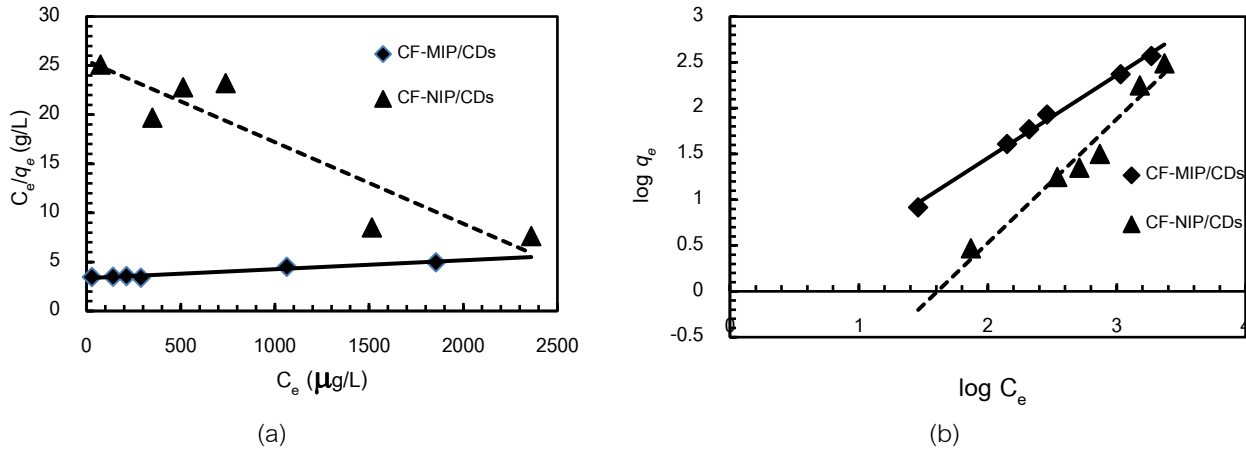
ตารางที่ 3 ค่าคงที่ไอโซเทอร์มจลนศาสตร์ของการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs

ชนิด	จลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม				จลนศาสตร์อันดับสองเทียม			
	$q_{e(exp)}$ ($\mu\text{g/g}$)	$q_{e(cal)}$ ($\mu\text{g/g}$)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e(exp)}$ ($\mu\text{g/g}$)	$q_{e(cal)}$ ($\mu\text{g/g}$)	k_2 ($\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$)	R^2
CF-MIP/CDs	378	417	0.237	0.979	378	667	1.63×10^{-4}	0.953
CF-NIP/CDS	310	292	0.157	0.987	310	500	2.50×10^{-4}	0.931

จากตารางเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient; R^2) พบว่าค่า R^2 ที่ได้จากกราฟพลอตตามแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมใกล้เคียง 1 มากกว่าที่ได้จากแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับสองเทียม ซึ่งสอดคล้องกับค่า $q_{e(cal)}$ ที่มีค่าใกล้เคียงกับค่า $q_{e(exp)}$ มากกว่าเช่นกัน เมื่อใช้ทั้ง CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs ดังนั้นการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs สามารถอธิบายได้จากแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม เมื่อพิจารณาจากค่า $q_{e(cal)}$ และ k_1 พบว่า CF-MIP/CDs มีประสิทธิภาพในการดูดซับสาร NP ได้ดีกว่า CF-NIP/CDs เนื่องจาก CF-MIP/CDs มีความจำเพาะเจาะจงต่อการเกิดอันตรกิริยากับสาร NP มากกว่า

สำหรับการศึกษาแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับตามของแลงเมียร์และฟรุนดลิช พบว่าสามารถคำนวณ ค่า K_L และ q_m ได้จาก intercept และ slope ตามลำดับของกราฟที่พลอตระหว่าง C_e/q_e และ C_e ตามสมการที่ 3 (ภาพที่ 9(a)) นอกจากนี้คำนวณค่า k_f และ $1/n$ ได้จาก intercept และ slope ตามลำดับของกราฟพลอตระหว่าง $\log q_e$ และ $\log C_e$ ตามสมการที่ 5 (ภาพที่ 9(b)) ค่าคงที่ของไอโซเทอร์มของการดูดซับที่คำนวณได้และ ค่า R^2 แสดงในตารางที่ 4 เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบค่า R^2 พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs สอดคล้องกับแบบจำลองของฟรุนดลิชมากกว่าแลงเมียร์ โดยที่ ค่า k_f ของ CF-MIP/CDs มีค่าที่สูงกว่า CF-NIP/CDs แสดงถึงประสิทธิภาพของการดูดซับสาร NP ที่ดีกว่า นอกจากนี้ค่า $1/n$ ที่ได้จากการดูดซับสารด้วย CF-MIP/CDs เท่ากับ 0.90 ซึ่งน้อยกว่า 1 แสดงว่า CF-MIP/CDs

สามารถดูดซับสาร NP ได้อย่างดี เกิดขึ้นได้ง่าย ในขณะที่ค่า $1/n$ ของ CF-NIP/CDs เท่ากับ 1.35 แสดงว่า CF-NIP/CDs ดูดซับสาร NP ได้ยาก



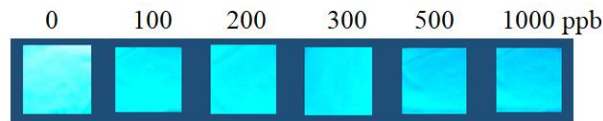
ภาพที่ 9 ไอโซเทอร์มการดูดซับสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs ของ (a) แลงเมียร์ และ (b) ฟรุนดลิช

ตารางที่ 4 ค่าคงที่ไอโซเทอร์มการดูดซับของสาร NP ด้วย CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs

ชนิด	ไอโซเทอร์มการดูดซับของแลงเมียร์				ไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิช		
	K_L (L/µg)	q_m (µg/g)	R_L	R^2	k_f (µg/g)(L/µg) ^{1/n}	1/n	R^2
CF-MIP/CDs	2.69×10^{-4}	1111	0.43	0.959	0.442	0.90	0.995
CF-NIP/CDs	-3.27×10^{-4}	-120	0.38	0.840	6.67×10^{-3}	1.35	0.961

การตรวจวัดสาร NP ในตัวอย่างสิ่งแฉดล้อม โดยอาศัยการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ CF-MIP/CDs

เมื่อนำ CF-MIP/CDs ที่ดูดซับสาร NP ที่ความเข้มข้นในช่วง 0-5000 ไมโครกรัมต่อลิตร ไปฉายแสง UVA และใช้สมาร์ทโฟน (Iphone 6) ทำการถ่ายภาพในแนว 90° กับทิศทางของแสง UVA ในกล่องอุปกรณ์ นำภาพถ่ายที่ได้ไปประมวลผลโดยใช้โปรแกรม ImageJ ในโหมด RGB พบว่าจากการศึกษาเบื้องต้นค่าความเข้มสีเทา (Gray scale, G) มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสาร NP ที่เพิ่ม ทำการคำนวณหาค่า ΔG ที่ได้จากผลต่างของความเข้มสีเทาเมื่อนำ CF-MIP/CDs ไปดูดซับสาร NP ที่ความเข้มข้นต่างๆ เทียบกับแบลนด์ ไปพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย NP พบช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 100-1000 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยสมการเส้นตรง $y = 0.0073 + 7.04518x$ ที่มีค่า $R^2 = 0.994$ ภาพที่ 10 แสดง ภาพถ่ายของ CF-MIP/CDs ภายใต้แสง UVA เมื่อนำไปตรวจวัดสาร NP ที่ความเข้มข้นที่ใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน



ภาพที่ 10 ภาพถ่ายของ CF-MIP/CDs เมื่อนำมาตรวจวัดสารละลาย NP ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตัวอย่างสิ่งแวดล้อมที่นำมาทดสอบเพื่อยืนยันการนำไปใช้ได้ของ CF-MIP/CDs คือตัวอย่างดิน เนื่องจากสาร NP ปนเปื้อนและสะสมอยู่ในตัวอย่างดิน ได้ดีกว่าตัวอย่างน้ำ ตัวอย่างดินที่นำวิเคราะห์ เก็บจากบริเวณบ้านเรือน ชุมชนภายใน กรุงเทพมหานคร จำนวน 4 แห่ง ที่มีการทิ้งน้ำทิ้งจากกิจกรรมต่างๆในชีวิตประจำวันที่ใช้ผลิตภัณฑ์ซึ่งมีสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบ เช่น การซักผ้า หรือล้างจาน เป็นต้น โดยนำตัวอย่างดินมาสกัดด้วยตัวทำละลายเอทานอล และทำการตรวจวัดด้วยวิธีที่นำเสนอ พบว่าในตัวอย่างดินที่ทำการวิเคราะห์มีสาร NP ที่มีความเข้มข้นในช่วง 11.4-36.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ร้อยละการได้กลับคืนของการ spiked ตัวอย่างดินให้มีความเข้มข้นของ NP เพิ่มขึ้นเท่ากับ 250 ไมโครกรัมต่อลิตร อยู่ในช่วง 99.2-101.2 % RSD อยู่ในช่วง 0.52-14.6 และทำการยืนยันโดยการตรวจวัดด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ พบ % Relative error อยู่ในช่วง 0.31-4.76

วิจารณ์ผลการวิจัย

ผ้าฝ้ายก่อนนำมาเคลือบด้วย MIP/CDs จะต้องทำการปรับสภาพด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 5% w/v ที่อุณหภูมิ 95 °C เพื่อกำจัด wax และ pectin ทำให้ผ้าฝ้ายมีองค์ประกอบของเซลลูโลสเป็นส่วนใหญ่ หลังจากนั้นได้นำผ้าฝ้ายมาปรับสภาพด้วยสาร Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลาย TTAB ความเข้มข้น 1250 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสูงเกือบถึงความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical micelle concentration; CMC) ทำให้ TTAB พอร์มอยู่บนผิวของผ้าฝ้ายในลักษณะที่เป็นไบเลเยอร์โดยที่ชั้นแรก TTAB เกิดแรงกระทำทางประจุระหว่างประจุบวกของส่วนหัวของ TTAB ($-N^+-(CH_3)_3$) กับ หมู่ -OH ของเซลลูโลสในผ้าฝ้าย ชั้นที่ 2 เกิดขึ้นได้จาก Hydrophobic interaction ระหว่างส่วนหางของ TTAB ในชั้นที่ 1 กับ ส่วนหางของ TTAB ที่เข้ามาเพิ่มในชั้นที่ 2 มีการหันส่วนหัวที่มีประจุบวกออก ทำให้สามารถตรึง MIP/CDs อยู่บนผ้าได้ โดย MIP/CDs อาจเข้าไปอยู่ในไบเลเยอร์หรือเกิดอันตรกิริยากับประจุบวกของส่วนหัวของ TTAB ที่อยู่บริเวณชั้นนอก ทำการยืนยันเอกลักษณ์ด้วยภาพถ่ายจากสมาร์ทโฟนภายใต้แสง UVA พบการคายแสงของ CF-MIP/NP/CDs ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับก่อนตรึง MIP/NP/CDs และยิ่งเพิ่มขึ้นเมื่อนำไปสกัด NP ออก เปรียบเทียบได้กับ CF-NIP/CDs อาศัยสมบัติการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อนำ CF-MIP/CDs มาดูดซับสาร NP มาใช้ในการวิเคราะห์ซึ่งคุณภาพและปริมาณ โดยทำการตรวจวัดการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ด้วยการใช้สมาร์ทโฟนร่วมกับโปรแกรม ImageJ ซึ่งจากการศึกษาเบื้องต้น การวิเคราะห์ในโหมด RGB โดยเฉพาะความเข้มสีเทา มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อนำ CF-MIP/CDs ไปตรวจวัดสาร NP ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลง ทำให้นำมาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อใช้ในการวิเคราะห์หา NP ในตัวอย่างดิน ใช้เวลาในการตรวจวัดที่สั้น และสามารถพัฒนาให้ได้รับการตรวจวัด Onsite ที่ง่ายขึ้น เมื่อนำไปตรวจวัดตัวอย่างจริง เมื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรส



เซนส์สเปกโทรมิเตอร์ในห้องปฏิบัติการ พบปริมาณของ NP ที่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าวิธีที่นำเสนอสามารถนำไปใช้ในการตรวจวัดในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมได้จริง นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของสาร CF-MIP/CDs เทียบกับ CF-NIP/CDs พบว่าประสิทธิภาพในการดูดซับสาร NP ของ CF-MIP/CDs สูงกว่า ทั้ง CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs มีพฤติกรรมการดูดซับที่สามารถใช้แบบจำลองจลนศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแสดงว่าการดูดซับเป็นแบบ Physisorption ซึ่งจากผลของการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ART-FTIR และจากโครงสร้างทางเคมีของสาร NP และ APTES ใน MIP/CDs สอดคล้องกับการเกิดการดูดซับอันเนื่องมาจากพันธะไฮโดรเจนและแรงวานเดอร์วาลส์ นอกจากนี้จากการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับพบว่าทั้ง CF-MIP/CDs และ CF-NIP/CDs สอดคล้องกับแบบจำลองของฟรุนดลิช แสดงว่าการดูดซับเป็นแบบหลายชั้น ซึ่งมาจากการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล แต่ความแตกต่างของ CF-MIP/CDs เมื่อเทียบกับ CF-NIP/CDs ตรงที่ CF-MIP/CDs มีการสกัดสาร NP ออกจากโครงสร้างทำให้มีความจำเพาะต่อสาร NP ทำให้โมเลกุลของสาร NP เข้ามาเกิดอันตรกิริยากับ APTES ได้อย่างรวดเร็วและง่ายกว่า เมื่อใช้ CF-NIP/CDs

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ริเริ่มในการนำผ้าฝ้ายมาใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดสาร NP โดยนำมาเคลือบด้วยพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุล/คาร์บอนดอท อาศัยการลดลงของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเกิดการดูดซับสาร NP โดยทำการตรวจวัดร่วมด้วยกับสมาร์ตโฟน และโปรแกรม ImageJ จากการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับแบบจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรุนดลิช และแบบจำลองจลนศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม อุปกรณ์ตรวจวัดที่ได้สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์สาร NP ในตัวอย่างดิน เป็นอุปกรณ์ที่ง่ายต่อการเตรียม การตรวจวัดอาศัยสมาร์ตโฟนร่วมกับโปรแกรม ImageJ ทำให้สามารถพัฒนาให้ง่ายต่อการนำไปใช้ในงาน มีความถูกต้องและแม่นยำสูง และจำเพาะต่อสาร NP

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี และ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือการวิเคราะห์สำหรับงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

Deng, Z.H., Li, N., Jiang, H.L., Lin, J.M., & Zhao, R.S. (2019). Pretreatment techniques and analytical methods for phenolic endocrine disrupting chemicals in food and environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115592.

Gaviria-Aroyave, M.I., Cano, J.B., & Peñuela, G.A. (2020). Nanomaterial-based fluorescent biosensors for monitoring environmental pollutant: A critical review. *Talanta Open*, 2, 100006.



- Llorca-Pórcel, J., Martínez-Parreño, M., Martínez-Soriano, E., & Valor, I. (2009). Analysis of chlorophenols, bisphenol-A, 4-tert-octylphenol and 4-nonylphenols in soil by means of ultrasonic solvent extraction and stir bar sorptive extraction with in situ derivatization. *Journal of Chromatography A*, 1216, 5955-5961.
- Núñez, L., Turiel, E., & Tadeo, J.L. (2007). Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1146, 157-163.
- Qin, L., Liu, W.F., Liu, X.G., Yang, Y.Z., & Zhang, L.A. (2020). A review of nano-carbon based molecularly imprinted polymer adsorbents and their adsorption mechanism. *New Carbon Materials*, 35 (5), 459-485.
- Singh, M., Singh, S., Singh, S.P., & Patel, S.S. (2020). Recent advancement of carbon nanomaterials engrained molecular imprinted polymer for environmental matrix. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 27, e00092.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., & Lester, J.N. (2008). Nonylphenol in the environment : A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34 (7) 1033-1049.
- Wang, D., Lou, J., Yuan, J., Xu, J., Zhu, R., Wang, Q., & Fan, X. (2021). Laccase immobilization on core-shell magnetic metal-organic framework microspheres for alkylphenol ethoxylate compound removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (1), 105000.
- Xiao, Q., Yuanqian, L., Ouyang, H., Xu, P., Wu, D. (2006). High-performance liquid chromatographic analysis of bisphenol A and nonylphenol in serum, liver and testis tissues after oral administration to rats and its application to toxicokinetic study. *Journal of Chromatography B*, 830, 322-329.
- Ying, G.C., Williams, B., & Kookana, R. (2002). Environmental fate of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates-a review. *Environment International*, 28 (3), 215-226.



Zhang, Q.M., Wang, F.F., Xue, C., Wang, C., Chi, S., & Zhang, J. (2016). Comparative toxicity of nonylphenol, nonylphenol-4-ethoxylate and nonylphenol-10-ethoxylate to wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 131, 7-13.