วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ปีที่ 28 (ฉบับที่ 2) พฤษภาคม – สิงหาคม พ.ศ. 2566
BURAPHA SCIENCE JOURNAL Volume 28 (No.2) May – August 2023 บทความวิจัย

การตรวจวัดไกลโฟเสทอย่างจำเพาะเจาะจงด้วยเทคนิคการแทนที่อินดิเคเตอร์ด้วยไอออนเชิงซ้อนชนิดโมโนนิวเคลียร์คอปเปอร์ (II) ร่วมกับอินดิเคเตอร์ไซลินอลออเรนจ์

Selective Detection of Glyphosate Using Mono Nuclear Copper (II) Complex with Xylenol Orange Indicator under Indicator Displacement Assay

สรายุทธ เวชสิทธิ์[1] และ จอมใจ สุกใส[2*]

Sarayut Watchasit[1] and Chomchai Suksai[2*]

[1]*ห้องปฏิบัติการนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ หน่วยบริการนวัตกรรมทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยบูรพา*

[2]*ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา*

[1] *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Laboratory, Science Innovation Facility, Faculty of Science, Burapha University*

[2] *Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University*

Received : 14 December 2022

Revised : 26 January 2023

Accepted : 30 January 2023

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดโมโนนิวเคลียร์ของไอออนโลหะคอปเปอร์(II) กับลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของอิมิดาโซล CuL ทำการพิสูจน์โครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคมาตรฐานทางเคมีวิเคราะห์ จากนั้นได้ทำการศึกษาความสามารถในการนำไปใช้ตรวจวัดสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสฟอรัสด้วยวิธีการแทนที่อินดิเคเตอร์ จากการศึกษาความเป็นไปได้ในการตรวจวัดสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสฟอรัสด้วยสารประกอบเชิงซ้อนชนิดโมโนนิวเคลียร์ CuL กับอินดิเคเตอร์ไซลินอล ออเรนจ์ (XO) พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมจากสารประกอบ CuL กับอินดิเคเตอร์ XO สามารถตรวจวัด ไกลโฟเซต ได้อย่างจำเพาะเจาะจง ผลการศึกษาด้วยเทคนิคทางสเปคโตรโฟโตเมทรี พบว่าโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีอัตราส่วนของ CuL:ไกลโฟเซต เท่ากับ 1:1 และได้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไกลโฟเซต เท่ากับ 0.11 ppm

คำสำคัญ : สารประกอบเชิงซ้อนชนิดโมโนนิวเคลียร์ของโลหะคอปเปอร์ (II) ; ไกลโฟเซต ; อินดิเคเตอร์ไซลินอล ออเรนจ์ ; วิธีการแทนที่อินดิเคเตอร์

Abstract

In this research, the mononuclear copper(II) complex with imidazole derivative ligand **CuL** was synthesized and characterized by standard analytical techniques. The sensing abilities towards organophosphorous pesticide was investigated using the indicator displacement assay (IDAs) approach. The results indicated that the sensing ensemble [**CuL: XO**] could discriminate the **glyphosate** from other organophosphorous pesticide and common anions. The UV- visible spectrophotometry study confirmed that **glyphosate** bound to **CuL** in a 1:1 manner. The detection limit of **glyphosate** was 0.11 ppm.

Keywords : mononuclear copper(II) complex ; glyphosate ; xylenol orange indicator ; indicator displacement assay

***Corresponding author. E-mail :** jomjai@buu.ac.th

บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีว่าสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสฟอรัส (organophosphorus pesticides, OPP) ถูกนำมาใช้เพื่อช่วยในการเพิ่มผลผลิตทางการเกษตร (World Health Organization, 1990) ในปริมาณสูงมาก ซึ่งการใช้สารประกอบ OPP ในปริมาณมากดังกล่าวย่อมส่งผลให้เกิดการตกค้างในสิ่งแวดล้อมทั้งในดิน อากาศ และแหล่งน้ำ ซึ่งจะส่งผลเสียโดยตรงกับทั้งสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของสิ่งมีชีวิตที่เกี่ยวข้องโดยรอบ (Jeyaratnam, 1990 ; Eddleston and Phillips, 2004) และเป็นสาเหตุที่ให้มีผู้เสียชีวิตถึงปีละกว่า 370,000 ราย (Eddlestona *et al*., 2012) โดยสารประกอบกลุ่มออร์กาโนฟอสฟอรัสที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายทางการเกษตรตัวหนึ่งคือ ไกลโฟเซต (Glyphosate, GPs) ซึ่งเป็นแอนไอออนที่มีอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ไกลโฟเซตเป็นสารกำจัดวัชพืชที่ทำให้เกิดพิษ ที่มีคุณสมบัติทางเคมีเป็นกรดอ่อน โดยมีค่า pH อยู่ระหว่า 4.8 - 6 ออกฤทธิ์ยับยั้งการสร้าง chlorophyll-related molecule ในพืช (Gomes *et al*., 2017) ซึ่งกลไกลดังกล่าวจะไม่พบในมนุษย์ แต่มีการศึกษาพบว่าเมื่อร่างกายมนุษย์ได้รับ Glyphosate เข้าไปสู่ระบบหมุนเวียนโลหิต จะส่งผลให้มีความดันโลหิตต่ำ หัวใจเต้นช้าลง การทำงานของ ventricle ลดลง (Gillezeau *et al*., 2019) และเป็นอันตรายต่อชีวิต โดยองค์การอนามัยโลกได้กำหนดปริมาณของ ไกลโฟเซตที่พบอยู่ในน้ำดื่มและอาหารห้ามให้มีปริมาณเกิน 0.9 ppm นอกจากนั้นยังมีความสงสัยว่าไกลโฟเซตอาจมีส่วนก่อให้เกิดมะเร็งกับผู้สัมผัสโดยตรง ดังรายงานที่คณะลูกขุนแห่งศาลนครซานฟรานซิสโก ประเทศสหรัฐอเมริกา มีมติเป็นเอกฉันท์ให้บริษัทมอนซานโต้ ผู้ประกอบธุรกิจด้านเคมีเกษตรและเทคโนโลยีชีวภาพด้านการเกษตรรายใหญ่ของโลก มีความผิด เนื่องจากไม่แสดงคำเตือนอย่างชัดเจนว่าสารไกลโฟเซตซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในสารกำจัดศัตรูพืช "ราวด์อัพ" (RoundUp) และ "แรงเจอร์โปร" (RangerPro) โดยมีนายดีเวย์น จอห์นสัน ผู้ป่วยเป็นโรคมะเร็งต่อมน้ำเหลือง จากการที่ใช้ผลิตภัณฑ์แรงเจอร์โปรเป็นประจำในการทำงานเป็นโจทย์ยื่นฟ้อง ดังนั้นการตรวจวัดความเข้มข้นของ Glyphosate จึงมีความสำคัญในการหาปริมาณปนเปื้อนที่เกินมาตรฐานในผลิตภัณฑ์ภาคเกษตร ซึ่งในปัจจุบันจำเป็นต้องใช้เทคโนโลยีการตรวจวัดที่มีความรวดเร็ว และเชื่อถือได้เช่น เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปคโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)) (Motojyuku *et al*., 2008 ; Saito *et al*., 2011) เทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงคู่กับแมสสเปคโตรเมทรี (liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS)) (Hanke *et al*., 2008) เทคนิคcapillary electrophoresis (CE) (Soga and Imaizumi, 2001) และเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี (voltammetry) (Songa *et al*., 2009) ซึ่งเทคนิคดังที่กล่าวมาล้วนมีข้อจำกัดที่แตกต่างกันเช่น ต้องอาศัยเครื่องมือที่มีราคาแพง การเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์ที่ยุ่งยาก ไม่สามารถตรวจวัดสารปริมาณน้อยๆ ได้ รวมไปถึงไม่สามารถนำไปตรวจวัด ณ แหล่งตัวอย่างที่มีการปนเปื้อนจริงได้ ซึ่งข้อจำกัดเหล่านี้เป็นปัญหาต่อบุคคลทั่วไปที่ไม่สามารถนำการตรวจวัดดังกล่าว ไปใช้ได้อย่างสะดวกมากนัก

ด้วยคำนึงถึงข้อจำกัดดังกล่าว ในปัจจุบันนักวิจัยจึงมีความสนใจในการพัฒนาเทคนิคทางเซ็นเซอร์เคมีเชิงแสง (optical chemosensor) มาใช้ในการตรวจวัดแอนไอออน โดยเทคนิคทางเซ็นเซอร์เคมีเชิงแสงสามารถจำแนกตามการออกแบบโมเลกุลได้ 2 ประเภทคือชนิดที่มีหน่วยให้สัญญาณ (sensory unit) ติดอยู่กับหน่วยเลือกจับ (recognition unit) และชนิดที่ไม่มีหน่วยให้สัญญาณติดอยู่กับหน่วยเลือกจับ โดยในงานวิจัยนี้สนใจที่จะตรวจวัดสารประกอบออร์กาโนฟอสฟอรัสชนิด

ไกลโฟเซตด้วยเทคนิคการแทนที่อินดิเคเตอร์ (indicator displacement assay, IDAs) ซึ่งเป็นเซ็นเซอร์เคมีเชิงแสงชนิดที่ไม่มีหน่วยให้สัญญาณติดอยู่กับหน่วยเลือกจับหรือรีเซบเตอร์ โดยข้อดีของการใช้เทคนิคนี้คือไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์ให้โมเลกุลของหน่วยเลือกจับและหน่วยให้สัญญาณเชื่อมต่อติดกันด้วยพันธะเคมี ส่งผลให้ลดขั้นตอน เวลา ค่าใช้จ่าย และทรัพยากรในการสังเคราะห์ได้อย่างมาก โดยโมเลกุลของรีเซบเตอร์หนึ่งโมเลกุลสามารถตรวจวัดสารที่สนใจได้มากกว่าหนึ่งชนิดโดยอาศัยการเปลี่ยนชนิดของอินดิเคเตอร์ (Hargrove *et al.*, 2011) หากใช้โครโมจีนิกอินดิเคเตอร์จะสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาได้ด้วยตาเปล่า และที่สำคัญระบบดังกล่าวสามารถตรวจวัดโมเลกุลที่สนใจได้ดีทั้งในตัวทำละลายที่เป็นน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการนำสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ของไอออนโลหะคอปเปอร์ (II) กับลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของ imidazole (**CuL**) มาใช้ในการตรวจวัด **Glyphosate** ด้วยเทคนิคการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์โดยใช้โครโมจินิกอินดิเคเตอร์ xylenol orange (**XO**) ทำหน้าที่เป็นหน่วยให้สัญญาณ ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ โครโมจินิกอินดิเคเตอร์ และสารประกอบออร์กาโนฟอสฟอรัสที่ทำการศึกษาแสดงดัง Figure 1

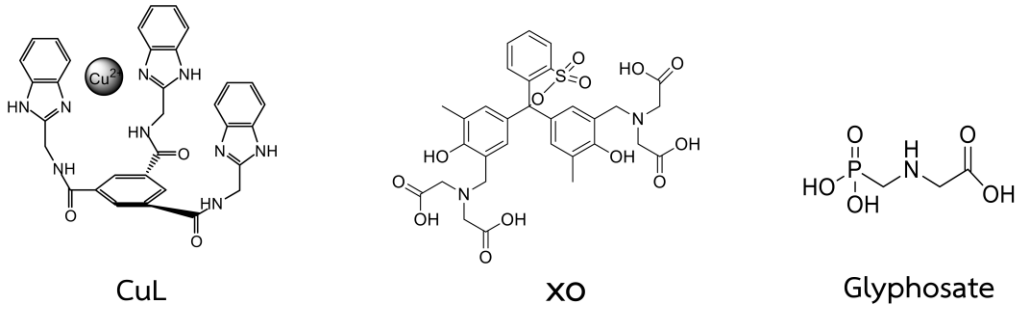

Figure 1 Structure of **CuL**, **XO** indicator and **glyphosate**.

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ลิแกนด์ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน และอินดิเคเตอร์รวมถึงเกลือของแอนไอออนและสารกำจัดศัตรูพืชที่ใช้ในการศึกษาความจำเพาะในการตรวจวัด เป็นเกรดสำหรับวิเคราะห์ (A.R. Grade) จากบริษัท Sigma Aldrich TCI MERCK RCI-LabScan QREC Fluka และ BDH น้ำกลั่น จากบริษัท General Hospital Products Public Co., Ltd,

2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

เครื่องระเหยตัวทำละลายแบบลดความดัน (Heiddolph Laborota 4000 efficient)

เครื่องอุลตร้าโซนิค (Elma model E 30)

เครื่องวัดค่า pH (Mettler toledo)

เครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์ (Bruker microTOF)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรมิเตอร์ (Bruker Avance III HD 400 MHz)

3. วิธีการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ L

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ L ดังแสดงใน Figure 2 โดยชั่ง 2-(aminomethyl)benzimidazole dihydrochloride 3.66 กรัม (16.66 mmol) ใส่ขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 250 mL จากนั้นเติมสารผสม 1:1 CH_3CN:CH_2Cl_2 50 mL และทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบตลอดเวลาเพื่อไล่ความชื้น จากนั้นค่อยๆ เติม 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride 0.98 กรัม (3.69 mmol) ตามด้วย triethylamine 0.5 mL ทำการคนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองสารละลายผสมและเก็บชั้นสารละลายนำมาระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่องระเหยตัวทำละลายแบบลดความดันและนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วย column chromatography โดยใช้เฟสคงที่เป็น silica และเฟสเคลื่อนที่เป็น 15% (v/v) CH_3OH ใน CH_2Cl_2 และทำการตกผลึกซ้ำด้วย CH_3OH:Acetone ในอัตราส่วน 1:3 จะได้สารผลิตภัณฑ์ลิแกนด์ L เป็นของแข็งสีขาว 1.03 กรัม (46.61 %)

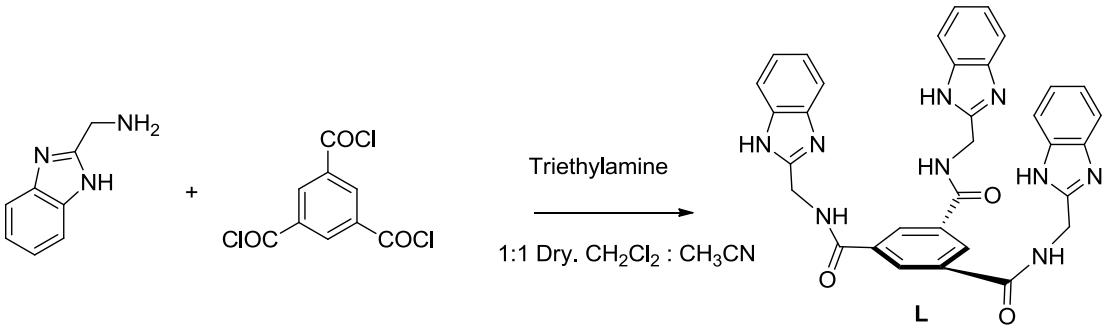

Figure 2 Synthesis method of **L**.

3.2 การสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ CuL

สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ CuL สามารถทำการสังเคราะห์ได้โดยชั่งลิแกนด์ L 0.87 กรัม (1.46 mmol) ใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 50 mL เติม methanol ปริมาตร 15 mL จากนั้นเติมสารละลายของ $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ 1.89 กรัม (5.11 mmol) ใน methanol 10 mL และทำการให้ความร้อนสารละลายผสมเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นลงที่

อุณหภูมิห้อง ทำการกรองสารละลายผสมและเก็บของแข็งสีเขียวของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL น้ำหนัก 0.75 กรัม (59.59 %)

3.3 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดสารประกอบออร์กาโนฟอสฟอรัส

ปิเปตสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL เข้มข้น 20 μM ปริมาตร 2 mL ใส่ในขวดแก้ว แล้วทำการปิเปตสารละลายอินดิเคเตอร์ XO ความเข้มข้น 400 μM ปริมาตร 0.1 mL ใส่ในขวดแก้วดังกล่าว เขย่าสารละลายให้เข้ากัน จะได้สารละลายเอนเซมเบิล (ENS) จากนั้นปิเปตสารละลายแอนไอออนและ OPP ชนิดต่าง ๆ ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 0.35 mL ใส่ในขวดแก้วที่มีสารละลายเอนเซมเบิลอยู่แล้ว หลังจากนั้นเขย่าสารให้เข้ากัน สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเชิงซ้อน ในสภาวะที่มีแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ อยู่ในระบบ การพิจารณาว่าเอนเซมเบิลดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงต่อแอนไอออนและ OPP ชนิดใด ให้สังเกตการเปลี่ยนแปลงของสีของสารละลาย

3.4 การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลของสารประกอบ CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน

ปิเปตสารละลายอินดิเคเตอร์ XO ความเข้มข้น 20 μM ปริมาตร 2 mL ใส่ในคิวเวท แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนแสง หลังจากนั้นไทเทรตด้วยสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL ความเข้มข้น 400 μM ครั้งละ 5 μL (0.05 equivalent) คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปกับความเข้มข้นของสารละลาย CuL

3.5 การหาอัตราส่วนในการเกิดเอนเซมเบิลระหว่างสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยวิธี Job's method

นำสารละลายอินดิเคเตอร์ XO ความเข้มข้น 20 μM และสารละลายของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL ความเข้มข้น 20 μM ใส่ลงบิวเรต จากนั้นไขสารละลาย XO และสารละลาย CuL ในเศษส่วนโมลที่แตกต่างกันในช่วง 0-1 ใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 mL เขย่าเป็นเวลา 1 นาที และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง จากนั้นนำข้อมูลมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่เปลี่ยนแปลงและเศษส่วนโมลของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

3.6 การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเอนเซมเบิล [CuL:XO] กับ glyphosate ด้วยวิธีการแทนที่อินดิเคเตอร์ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน

ปิเปตสารละลายสารประกอบ CuL ความเข้มข้น 20 μM ปริมาตร 2 mL ลงในคิวเวท จากนั้นปิเปตสารละลายอินดิเคเตอร์ XO ความเข้มข้น 400 μM ปริมาตร 100 μL ลงในคิวเวทเดียวกัน คนสารละลายให้เข้ากันจะได้สารละลายเอนเซมเบิล [CuI:XO] แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น จากนั้นทำการไทเทรตสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1 mM ครั้งละ 5 μL (0.125 equivalent) ลงไปในสารละลายเอนเซมเบิลและนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง และทำการไทเทรตไปจนกระทั่งค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดคงที่และเริ่มลดลง โดยเวลาที่ใช้ในการเขย่าแต่ละครั้งเป็นเวลา 1 นาที แล้วนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่เปลี่ยนแปลงไปและความยาวคลื่น

3.7 การศึกษาผลการรบกวนของแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัด glyphosate ด้วยเอนเซมเบิลโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี

ทำการปิเปตสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL ความเข้มข้น 20 μM ปริมาตร 2 mL และสารละลายอินดิเคเตอร์ XO เข้มข้น 400 μM ปริมาตร 0.1 mL ลงในคิวเวท จากนั้นทำการคนสารละลายแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง จากนั้นปิเปตสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 350 μL ลงในคิวเวทที่มีเอนเซมเบิลอยู่แล้ว คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 1 นาที ปิเปตสารละลายแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 350 μL ใส่ตามลงไปในคิวเวทที่มี [CuL:XO] + glyphosate คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 1 นาที นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในสภาวะที่มีแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ จากนั้นนำข้อมูลมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับ OPP แต่ละชนิดที่เติมลงไป

3.6.2 การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัดไกลโฟเซต (Limit of Detection : LOD)

การหาขีดจำกัดในการตรวจวัด (LOD) glyphosate สามารถหาได้จากการนำข้อมูลการหาความเข้มข้นของสารละลาย glyphosate ที่สามารถตรวจวัดได้ในช่วงที่เป็นเส้นตรงมาสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย glyphosate กับค่าการดูดกลืนแสง และนำไปคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดดังสมการที่ 1

$$\text{Detection limit} = 3\sigma/k \qquad (1)$$

โดยที่ σ คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของค่าการดูดกลืนแสงของเอนเซมเบิลอิสระที่วัดจำนวน 10 ครั้ง k คือ ความชันของกราฟที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของสารละลาย glyphosate ที่เปลี่ยนไปขณะที่ตรวจวัดด้วยเอนเซมเบิล (Chen *et al.*, 2016)

ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L และสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ CuL

จากการสังเคราะห์ลิแกนด์ L ด้วยปฏิกิริยาระหว่าง 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride กับ 2-(aminomethyl) benzimidazole dihydrochloride ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาวและร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 46.61 % ผลจากการพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ L โดยใช้เทคนิค ^{1}H-NMR โดยให้ผลดังแสดงใน Figure 3

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ 9.65 (t, 3H, *J* = 5.2 Hz, -N*H*-), 8.77 (s, 3H, Ar*H*), 7.62-7.60 (m, 6H, Ar*H*), 7.30-7.28 (m, 6H, Ar*H*), 4.86 (d, 6H, *J* = 5.2 Hz, -CH_2-)

^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, ppm): δ 166.36, 152.53, 136.26, 134.62, 130.14, 123.52, 114.94, 37.71

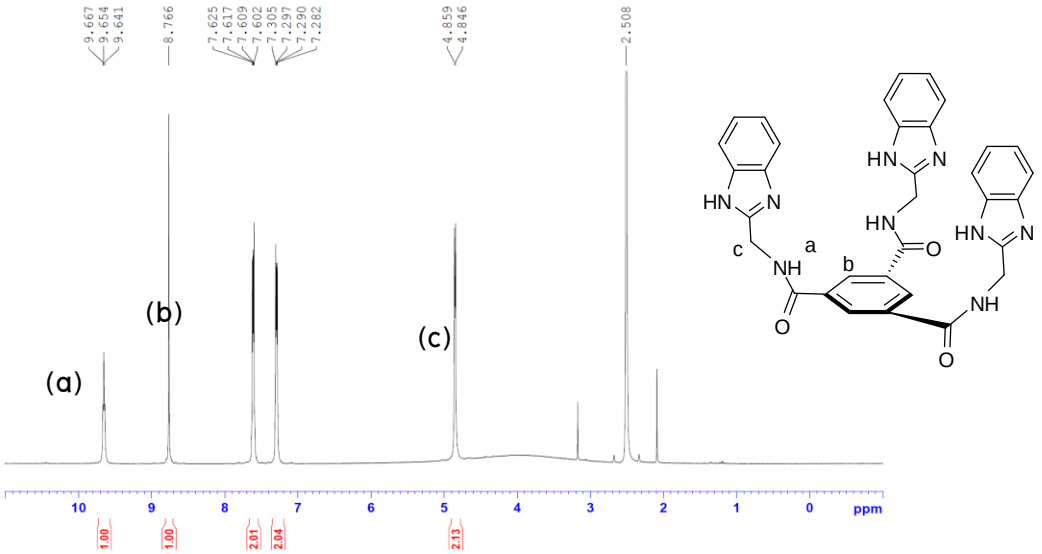

Figure 3 ^{1}H-NMR spectrum of ligand **L** in DMSO-D_6.

ในส่วนของการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ **CuL** ในตัวทำละลายเมทานอล โดยการรีฟลักซ์สารละลายผสมภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ซึ่งได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเขียวของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน **CuL** ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 59.59 และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค mass spectrometry โดยผลแสดงดัง Figure 4

HRMS ESI Positive mode, [**CuL**+ClO_4]$^{+}$ calculated 760.6226 found 760.0765

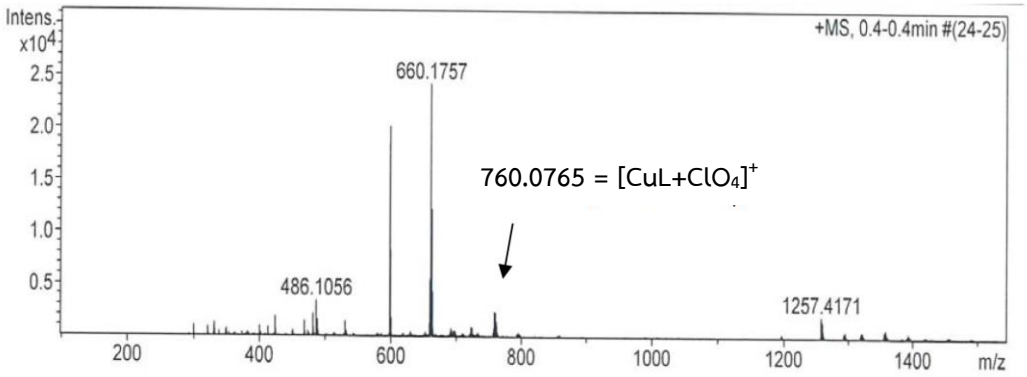

Figure 4 HRMS- spectrum of **CuL**.

*2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดสารประกอบออร์กาโนฟอสฟอรัสที่ใช้เป็นสารกำจัดศัตรูพืชด้วยเทคนิคการแทนที่อินดิเคเตอร์ ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ **CuL** ในสารละลาย 80/20 % (v/v) DMSO/ H_2O HEPES buffer pH 6.4*

จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ต่อเอนเซมเบิลที่เตรียมจากสารประกอบ CuL และ XO ในสารละลายผสม 80:20% (v/v) DMSO:H_2O HEPES buffer pH 6.4 ความเข้มข้น 10 mM โดยทำการปิเปตสารละลาย CuL ความเข้มข้น 20 μM ปริมาตร 2 mL ลงในขวดแก้ว และปิเปตสารละลายอินดิเคเตอร์ XO ความเข้มข้น 400 μM ปริมาตร 0.1 mL ลงในขวดแก้วดังกล่าว คนสารละลายให้เข้ากัน พบว่าสีของสารละลายจะเปลี่ยนจากใสไม่มีสีของสารประกอบ CuL ไปเป็นสีชมพูของเอนเซมเบิล [CuL:XO] ที่แตกต่างไปจากสีของ CuL และสีของอินดิเคเตอร์ XO อิสระ จากนั้นปิเปตสารละลายแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 0.35 mL ลงไปในขวดแก้วที่มีสารละลายของเอนเซมเบิล คนสารละลายให้เข้ากันและสังเกตการเปลี่ยนสีของสารละลาย ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดัง Figure 5

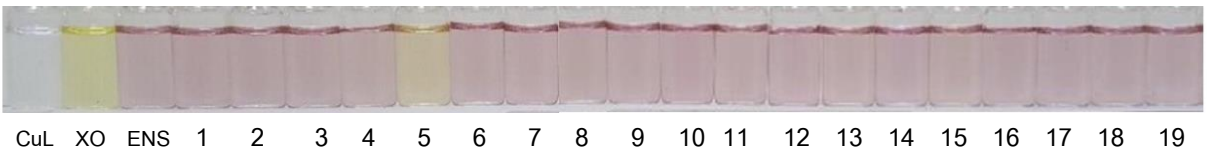

Figure 5 Colour change of [CuL:XO] ensemble solution in the presence of various anions and OPP in 80:20% (v/v) DMSO:H_2O 10 mM HEPES buffer pH 6.4. 1) atrazine 2) dichlovos 3) ethion 4) glufosinate 5) glyphosate 6) malathion 7) parathion 8) phosphate 9) pyrophosphate 10) triphosphate 11) adenosine monophosphate 12) adenosine diphosphate 13) adenosine triphosphate 14) acetate 15) glycine) 16) malonate 17) oxalate 18) citrate 19) chloride.

*3. การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลระหว่าง **CuL** กับอินดิเคเตอร์ XO โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน*

การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลของสารประกอบ CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชันทำได้โดยนำสารละลาย XO ความเข้มข้น 20 μM ปริมาตร 2 mL มาไทเทรตด้วยสารละลาย CuL ความเข้มข้น 400 μM ครั้งละ 5 μL (0.05 equivalent) แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี โดยทำการทดลองจนครบ 0.1 mL (1.0 equivalent) ผลการทดลองแสดงได้ดัง Figure 6

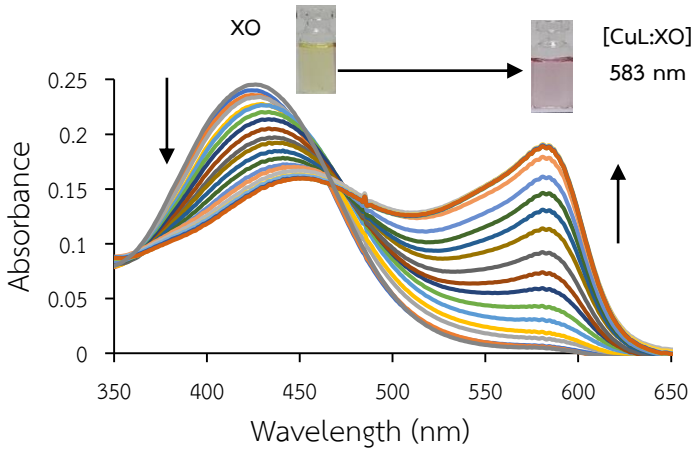

Figure 6 UV-visible titration spectrum of **XO** solution (20 μM) with **CuL** solution (400 μM) in 80:20% (v/v) DMSO:H_2O 10 mM HEPES buffer pH 6.4.

*4. การหาอัตราส่วนในการเกิดเอนเซมเบิลระหว่างสารประกอบโคออร์ดิเนชัน **CuL** กับอินดิเคเตอร์ **XO** โดยวิธี Job's method*

การหาอัตราส่วนในการเกิดเอนเซมเบิลของสารประกอบ **CuL** กับ **XO** โดยวิธี Job's method โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี ทำได้โดยเตรียมสารละลายผสมระหว่างสารละลาย **CuL** และสารละลาย **XO** ที่เศษส่วนโมลต่างกัน แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 583 nm จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 583 nm กับเศษส่วนโมล ของ CuL จาก Figure 7 พบว่าเมื่อลากเส้นสัมผัสจะเกิดจุดตัดที่เศษส่วนโมลของ **CuL** ที่ประมาณ 0.5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า **XO** เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ **CuL** ด้วยอัตราส่วน 1:1

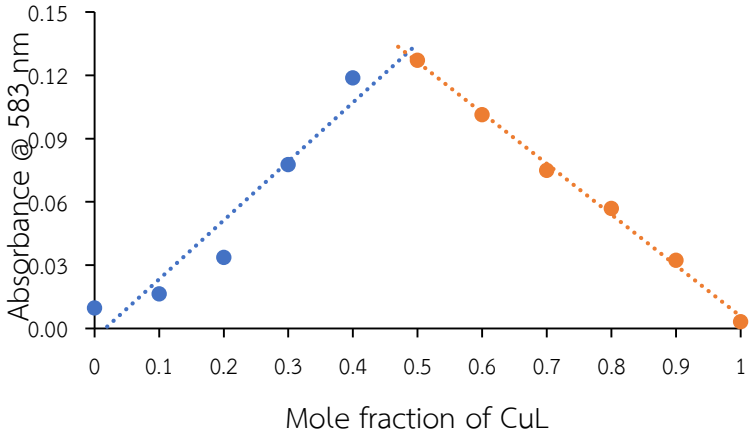

Figure 7 Job's plot of **CuL** and **XO** in 80:20% (v/v) DMSO:H_2O 10 mM HEPES buffer pH 6.4.

5. การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเอนเซมเบิล CuL กับ glyphosate ด้วยวิธีการแทนที่อินดิเคเตอร์ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน

การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง CuL กับ glyphosate ด้วยวิธีการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน ทำได้โดยไทเทรตสารละลายเอนเซมเบิล [CuL:XO] ความเข้มข้น 20 μM 2 mL ด้วยสารละลาย glyphosate ความเข้มข้น 1 mM จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความยาวคลื่น ดังแสดงใน Figure 8

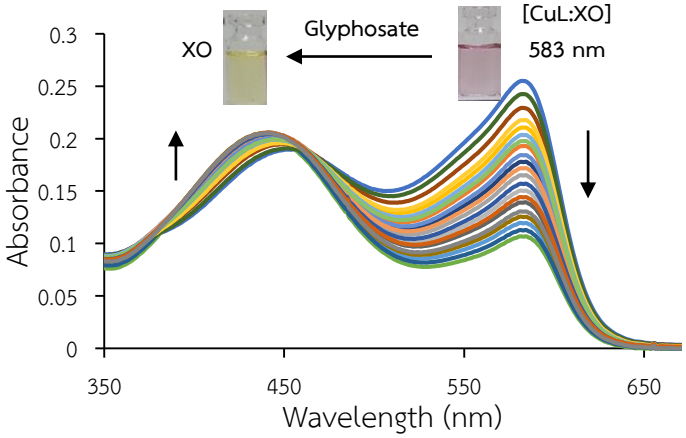

Figure 8 UV-visible titration spectrum of [CuL:XO] with glyphosate in 80:20% (v/v) DMSO:H_2O 10 mM HEPES buffer pH 6.4.

6. การศึกษาผลการรบกวนของแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัด glyphosate ด้วยเอนเซมเบิลโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี

การศึกษาผลการรบกวนของแอนไอออนชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัด glyphosate ด้วยเอนเซมเบิล [CuL:XO] โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรีแสดงได้ดัง Figure 9

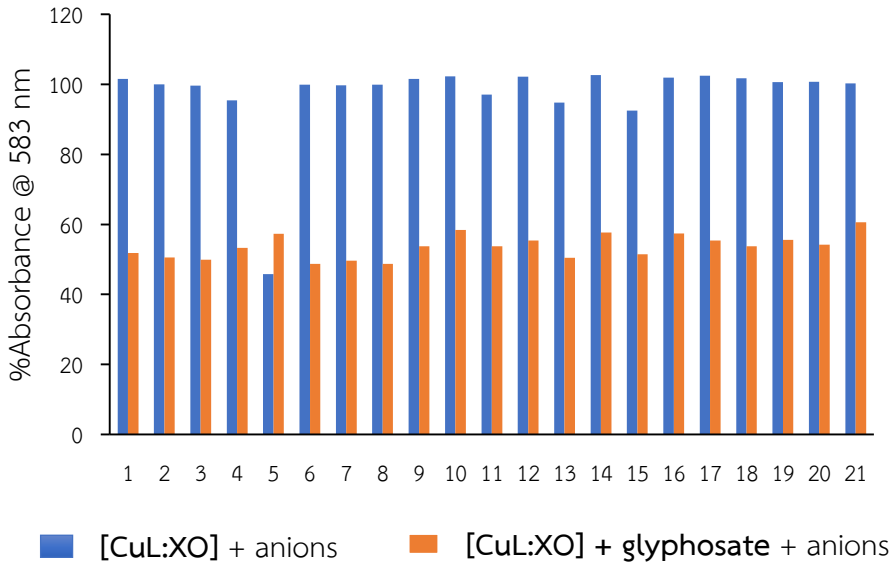

Figure 9 Absorption of solution of [**CuL:XO**] : glyphosate with other various anions and **OPP** in 80:20% (v/v) DMSO:H_2O 10 mM HEPES buffer pH 6.4. 1) atrazine 2) dichlovos 3) ethion 4) glufosinate 5) glyphosate 6) malathion 7) parathion 8) phosphate 9) pyrophosphate 10) triphosphate 11) adenosine monophosphate 12) adenosine diphosphate 13) adenosine triphosphate 14) acetate 15) glycine 16) malonate 17) oxalate 18) citrate 19) chloride 20) chloride 21) fluoride.

วิจารณ์ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ L และสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ CuL

จากการสังเคราะห์ลิแกนด์ **L** ด้วยปฏิกิริยาระหว่าง 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride กับ 2-(aminomethyl) benzimidazole dihydrochloride ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีขาวและร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 46.61 % จากการพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ **L** โดยใช้เทคนิค ^{1}H-NMR โดยให้ผลดังแสดงใน Figure 3 พบว่าปรากฏสัญญาณของ –N*H* (a) ที่มีลักษณะเป็น triplet ที่ค่า chemical shift (δ) เท่ากับ 9.65 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 3 โปรตอน และสัญญาณของ Ar*H* (b) ที่มีลักษณะเป็น singlet ที่ δ เท่ากับ 8.77 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 3 โปรตอน สัญญาณของ -CH_2- (c) ที่มีลักษณะเป็น doublet ที่ δ เท่ากับ 4.86 ppm มีจำนวนโปรตอนเท่ากับ 6 โปรตอน ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเกิดเป็นลิแกนด์ **L** จริง จากนั้นนำลิแกนด์ **L** ที่ได้ไปทำการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ **CuL** ในตัวทำละลาย methanol โดยการรีฟลักซ์สารละลายผสมของ **L** และ $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ซึ่งได้สารผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเขียวของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน **CuL** ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 59.59 และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ

สารประกอบที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค mass spectrometry ซึ่งผลการทดลองใน Figure 4 พบว่าปรากฏพีคที่ค่า m/z เท่ากับ 760.0765 ซึ่งสอดคล้องกับโมเลคิวลาร์ไอออน $[CuL + ClO_4]^+$ จึงเป็นการยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น CuL จริง

2. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัดสารประกอบออร์กาโนฟอสฟอรัสที่ใช้เป็นสารกำจัดศัตรูพืชด้วยเทคนิคการแทนที่อินดิเคเตอร์ ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ CuL ในสารละลายในสารละลาย 80/20 % (v/v) DMSO/ HEPES buffer pH 6.4

จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ต่อเอนเซมเบิล [CuL:XO] พบว่าสีของสารละลาย [CuL:XO] จะแตกต่างไปจากสีของ CuL และสีของอินดิเคเตอร์ XO อิสระ จากนั้นเมื่อทำการเติมสารละลายแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ลงไป พบว่ามีเพียง glyphosate เท่านั้นที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายกลับมาเป็นสีเหลืองของ XO ในรูปอิสระได้ และเมื่อนำสารละลายเอนเซมเบิล [CuL:XO] ในสภาวะที่มีแอนไอออนชนิดต่าง ๆ มาวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี พบว่ามีเพียง glyphosate ที่ส่งผลทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายเอนเซมเบิล [CuL:XO] ที่ความยาวคลื่น 583 nm มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่แอนไอออน และ OPP ชนิดอื่นๆ ไม่ทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเอนเซมเบิล [CuL:XO] มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด ดังแสดงใน Figure 10 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเอนเซมเบิลดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัด glyphosate เป็นอย่างดี

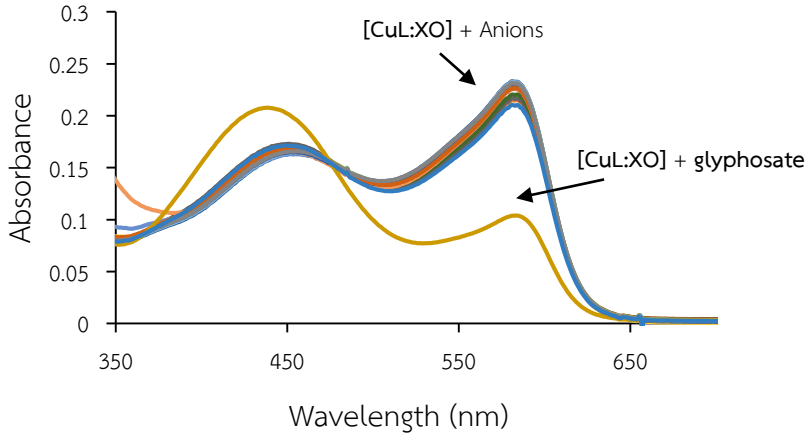

Figure 10 Absorption spectra of [CuL:XO] solution 20 μM in the presence of various OPP in 80:20% (v/v) DMSO:H_2O 10 mM HEPES buffer pH 6.4

3. การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลระหว่าง CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน

การศึกษาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลของ CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน พบว่าสารละลายสีเหลืองของอินดิเคเตอร์ XO ในรูปอิสระมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 426 nm และ

ทำการไทเทรตสารละลาย CuL ลงไป จะสังเกตเห็นได้ว่าสีของสารละลายเปลี่ยนจากสารละลายเหลืองไปเป็นสารละลายสีชมพูพร้อมกับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 583 nm มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทำยูวี-วิสิเบิลไทเทรชันไปคำนวณหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลระหว่างสารประกอบ CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยใช้โปรแกรม SPECFIT พบว่าค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดเอนเซมเบิลมีค่าเท่ากับ log K = 4.62 ± 0.32 ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดสปีชีส์แบบ 1:1 [CuL:XO]

4. การหาอัตราส่วนในการเกิดเอนเซมเบิลระหว่างสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL กับอินดิเคเตอร์ XO โดยวิธี Job's method

จากผลการหาอัตราส่วนในการเกิดเอนเซมเบิลของสารประกอบ CuL กับ XO โดยวิธี Job's method นั้นพบว่าจะเกิดจุดตัดที่เศษส่วนมีค่าเท่ากับ 0.5 จึงคาดว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ของเอนเซมเบิล [CuL:XO] นั้นจะมีอัตราส่วนเท่ากับ 1:1 ดังแสดงใน Figure 11 ซึ่งคาดว่าอินดิเคเตอร์ XO จะประพฤติตัวเป็นเตตระเดนเตตลิแกนด์ และเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับไอออน Cu^{2+} ทั้งสองอะตอมโดยใช้ออกซิเจนทั้ง 4 อะตอมเป็นอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอน ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการศึกษาของ Martínez (Martínez *et al*., 2021) ที่มีพบว่าอินดิเคเตอร์ XO จะใช้ออกซิเจนอะตอมของหมู่ carboxylate และหมู่ hydroxy เป็นอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนกับไอออนโลหะ

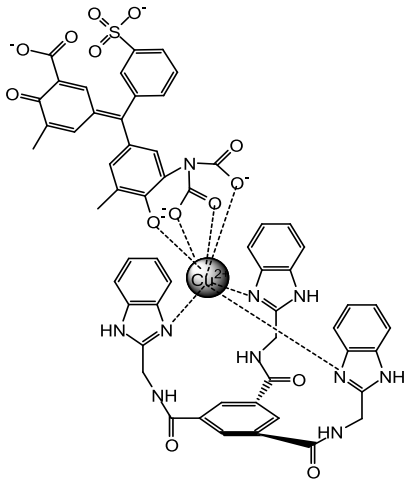

Figure 11 Possible structure of [CuL:XO].

5. การหาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเอนเซมเบิล [CuL:XO] กับ glyphosate ด้วยวิธีการแทนที่อินดิเคเตอร์ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน

จากผลการทดลองใน Figure 8 จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมสารละลาย glyphosate ลงไปในเอนเซมเบิล[CuL:XO] สารละลายจะค่อยๆ เปลี่ยนจากสีชมพูไปเป็นสีเหลือง เนื่องมาจาก glyphosate จะเข้าไปแทนที่ XO ในโครงสร้างของเอนเซมเบิล และทำให้ได้ XO ในรูปอิสระอยู่ในสารละลาย จึงทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเอนซมเบิล [CuL:XO]

ที่ความยาวคลื่น 583 nm มีค่าการดูดกลืนแสงลดลง ในขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 426 nm ของ XO ในรูปอิสระมีค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทำยูสี-วิสิเบิลไทเทรชันมาคำนวณหาค่าคงที่ความเสถียรของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน CuL กับ glyphosate โดยใช้โปรแกรม SPECFIT พบว่ามีค่าเท่ากับ log K = 4.95 ± 0.29 ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดสปีชีส์ของสารประกอบ [CuL:glyphosate] โดยคาดว่าโมเลกุล glyphosate จะใช้ออกซิเจนอะตอมจากหมู่ไฮดรอกซี่ 2 หมู่และไนโตรเจนอะตอมจากหมู่แอมีนเป็น donor atom ในการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์กับไอออน Cu^{2+} และเกิดเป็นวง 5-membered ring ที่มีความเสถียร 2 วง โดยโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสารประกอบดังกล่าวแสดงได้ดัง Figure 12 ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวจะสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kaur ที่รายงานไว้เมื่อปี 2017 (Kaur *et al*., 2017)

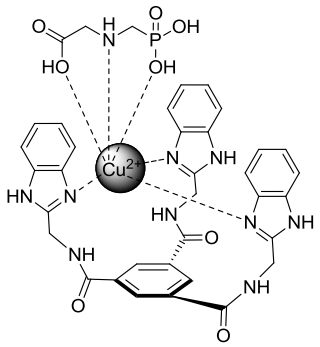

Figure 12 Possible structure of [CuL:glyphosate].

6. การศึกษาผลการรบกวนของแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัด glyphosate ด้วยเอนเซมเบิลโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี

ผลการรบกวนของแอนไอออนและ OPP ชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัด glyphosate ด้วยเอนเซมเบิล [CuL:XO] โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี ดัง Figure 9 พบว่าไม่มีแอนไอออนชนิดใดที่สามารถรบกวนการตรวจวัด glyphosate ด้วยสารละลายของเอนเซมเบิล [CuL:XO] ในสารละลาย 80:20% (v/v) DMSO:H_2O HEPES buffer pH 6.4 ความเข้มข้น 10 mM ได้ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารละลายเอนเซมเบิล [CuL:XO] สามารถนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีในการตรวจวัด glyphosate ได้เป็นอย่างดี โดยไม่ถูกรบกวนจากแอนไอออนชนิดอื่น ๆ

7. การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัดไกลโฟเซต (Limit of Detection : LOD)

การตรวจวัด glyphosate ด้วยเอนเซมเบิล [CuL:XO] โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรีพบว่าให้ค่าความเป็นเส้นตรงที่ดี มีค่า R^2 เท่ากับ 0.9918 และเมื่อคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจวัด ที่ค่า σ เท่ากับ 0.0011 พบว่ามีค่าขีดจำกัดในการตรวจวัด glyphosate เท่ากับ 0.66 µM หรือ 0.11 ppm

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ที่เป็นอนุพันธ์ของ imidazole คือลิแกนด์ L และทำการสังเคราะห์สารประกอบโคออร์ดิเนชันชนิดโมโนนิวเคลียร์ของไอออนโลหะคอปเปอร์ (II) CuL จากนั้นนำมาศึกษาสมบัติการนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีเชิงแสงในการตรวจวัดสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มออร์กาโนฟอสฟอรัสด้วยวิธีการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์โดยใช้โครโมจินิกอินดิเคเตอร์ Xylenol Orange (XO) เป็นอินดิเคเตอร์ที่ให้สัญญาณในการตรวจวัด ในสารละลาย 80:20% (v/v) DMSO:H_2O HEPES buffer pH 6.4 ที่ความเข้มข้น 10 mM จากการศึกษาการพบว่าเอนเซมเบิล [CuL:XO] นั้นมีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดสารกำจัดศัตรูพืช glyphosate เป็นอย่างดี โดยเมื่อเติมสารละลายสีเหลืองของอินดิเคเตอร์ XO ลงไปในสารละลายใสไม่มีสีของสารประกอบ CuL จะได้สารละลายสีชมพูของเอนเซมเบิล [CuL:XO] มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 583 nm จากการศึกษาค่าคงที่ความเสถียรของสารละลายเอนเซมเบิล [CuL:XO] ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน โดยใช้โปรแกรม SPECFIT พบว่ามีค่าคงที่ความเสถียรเท่ากับ log K = 4.62 ± 0.32 จากการศึกษาหาอัตราส่วนในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเอนเซมเบิล ระหว่างสารประกอบ CuL กับ อินดิเคเตอร์ XO โดยใช้วิธี Job's method พบว่าอัตราส่วนในการเกิดเอนเซมเบิลเป็น 1:1 เมื่อนำสารละลายเอนเซมเบิลดังกล่าวไปใช้ตรวจวัด glyphosate จะเกิดการเปลี่ยนสีของสารละลายเอนเซมเบิลจากสีชมพูไปเป็นสารละลายสีเหลืองของอินดิเคเตอร์ XO ในรูปอิสระ และผลการศึกษาค่าคงที่ความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง CuL กับ glyphosate ด้วยวิธีการถูกแทนที่ของอินดิเคเตอร์ โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลไทเทรชัน ด้วยโปรแกรม SPECFIT พบว่ามีค่าคงที่ความเสถียรเท่ากับ log K = 4.95 ± 0.29 ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดสปีชีส์ของสารประกอบ [CuL:glyphosate] เมื่อทำการศึกษาผลการรบกวนของแอนไอออนชนิดต่างๆ ต่อการตรวจวัด glyphosate พบว่าไม่มีแอนไอออนชนิดใดที่สามารถรบกวนการตรวจวัด glyphosate เนื่องจากไม่ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ 583 nm มีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าเอนเซมเบิล [CuL:XO] สามารถนำมาใช้เป็นเซนเซอร์ทางเคมีเชิงแสงในการตรวจวัด glyphosate ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้พบว่าการตรวจวัดด้วยระบบดังกล่าวให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 0.66 µM หรือ 0.11 ppm

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

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

Eddleston, M. & Phillips, M. R., (2004). Self-Poisoning with Pesticides. *British Medical Journal, 328*, 42-44.

Eddleston, M., Street, J. M., Self, I., Thompson, A., Kinge, T., Williams, N.; Naredog, G., Dissanayake, K., Yuf, L.-M., Worek, F., Johnh, H.; Smithd, S., Thiermann, H., Harris, J. B. & Clutton, R. E. (2012). A Role for Solvents in the Toxicity of Agricultural Organophosphorus Pesticides. *Toxicology, 294*, 94-103.

Gillezeau, C., Gerwen, M. V., Shaffer, R. M., Rana, I., Zhang, L., Sheppard, L. & Taioli, E. (2019). The Evidence of Human Exposure to Glyphosate: A Review. *Environmental Health, 18*, 2-16.

Gomes, M. P., Manac'h, S. G., Hénault-Ethier, L., Labrecque, M., Lucotte, M. & Juneau, P. (2017). Glyphosate-Dependent Inhibition of Photosynthesis in Willow. *Frontier in Plant Science, 8*, 207-220.

Hanke, I., Singer, H. & Hollender, J. (2008). Ultratrace-level Determination of Glyphosate, Aminomethylphosphonic Acid and Glufosinate in Natural Waters by Solid-phase Extraction Followed by Liquid Chromatography–tandem Mass Spectrometry: Performance Tuning of Derivatization, Enrichment and Detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 391,* 2265-2276.

Hargrove, A. E., Nieto, S., Zhang, T., Sessler, J. L., & Anslyn, E. V. (2011). Artificial Receptors for the Recognition of Phosphorylated Molecules. *Chemical Reviews, 111(11)*, 6603-6782.

Jeyaratnam, J. (1990). Acute Pesticide Poisoning: A Major Global Health Problem. *World Health Statistics Quarterly*, *43*, 139-144.

Kaur, S., Kumar, V., Chawla, M., Cavallo, L., & Poater, A. (2017). Pesticides Curbing Soil Fertility: Effect of Complexation of Free Metal. *Frontiers in Chemistry*, *5*, 1-10.

Martínez, D. L., Meza, B., L.Álvarez-Hernández, B., Bazany, I. J., Vilchis, A. R., Cortés, F., Gómez, R. M., Valdes, J., & Dorazco, A. (2021). Efficient Naked Eye Sensing of Tartrate/Malate Based on a Zn-Xylenol Rrange Complex in Water and Membrane-based Test Strips. *Dyes and Pigments, 109239*.

Motojyuku, M., Saito, T., Akieda, K., Otsuka, H., Yamamoto, I. & Inokuchi, S. J. (2008). Determination of Glyphosate, Glyphosate Metabolites, and Glufosinate in Human Serum by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography B, 875*, 509-514.

Saito, T., Aoki, H., Namera, A., Oikawa, H., Miyazaki, S., Nakamoto, A. & Inokuchi, S. (2011). Mix-mode TiO-C18 Monolith Spin Column Extraction and GC- MS for the Simultaneous Assay of Organophosphorus Compounds and Glufosinate, and Glyphosate in Human Serum and Urine. *Analytical Sciences, 27*, 999-1005.

Soga, T. & Imaizumi, M. (2001). Capillary Electrophoresis Method for the Analysis of Inorganic Anions, Organic Acids, Amino Acids, Nucleotides, Carbohydrates and other Anionic Compounds. *Electrophoresis, s22*, 3418-3425.

Songa, E. A., Arotiba, O. A., Owino, J. H. O., Jahed, N., Baker, P. G. L. & Iwuoha, E. I. (2009). Electrochemical Detection of Glyphosate Herbicide Using Horseradish Peroxidase Immobilized on Sulfonated Polymer Matrix. *Bioelectrochemistry, 75,* 117-123.

World Health Organization, 1990. Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture, 0 edn. WHO, Geneva.