



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง

เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนักในน้ำที่เตรียมจากวัสดุไฮบริดระหว่าง
พอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)/ซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล

Sensor for heavy metal ions in aqueous media based on
poly(vinyl alcohol)/silica hybrid material synthesized
by sol-gel method

ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค

และ

จอมใจ สุกใส

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
(เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
มหาวิทยาลัยบูรพา

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง
เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนักในน้ำที่เตรียมจากวัสดุไฮบริดระหว่าง
พอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)/ซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล

Sensor for heavy metal ions in aqueous media based on
poly(vinyl alcohol)/silica hybrid material synthesized
by sol-gel method

ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค
และ
จอมใจ สุกใส
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ตุลาคม พ.ศ. 2560 - กันยายน พ.ศ. 2561

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 130/2561

Acknowledgement

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National Research Council of Thailand (Grant no. 130/2561).

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา

โครงการวิจัยเรื่อง “เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนักในน้ำที่เตรียมจากวัสดุไฮบริดระหว่าง พอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)/ซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล”

“Sensor for heavy metal ions in aqueous media based on poly(vinyl alcohol)/silica hybrid material synthesized by sol-gel method”

รหัสโครงการ 691848 (สัญญาเลขที่ 130/2561)

ได้รับงบประมาณทั้งสิ้น 490,000 บาท (สี่แสนเก้าหมื่นบาทถ้วน)

ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี (ระหว่างวันที่ 1 ต.ค. 2560-30 ก.ย. 2561)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ที่มีอนุพันธ์ของโรดามีนอยู่ในโครงสร้างสำหรับใช้เพื่อตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลาง โดยสังเคราะห์ลิแกนด์ชนิดใหม่ (RB-UTES) ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Fe^{3+} ไอออนและเกิดการเปลี่ยนสีที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า โครงสร้างของ RB-UTES ลิแกนด์ถูกยืนยันด้วย 1H NMR และ ^{13}C NMR spectroscopy จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะและนำมาทำปฏิกิริยาให้เกิดพันธะโคเวเลนต์โดยการไฮบริดกับพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ด้วยกระบวนการโซล-เจลและเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลผ่านหมู่ซิลอกเซน (siloxane linkage) เมื่อวิเคราะห์สมบัติการเป็นเซนเซอร์พบว่า RB-UTES ลิแกนด์ มีความไว (sensitive) มีสมบัติเลือกจับเฉพาะ (selective) และสามารถแสดงผลการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในสารละลาย ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลและมีองค์ประกอบของ RB-UTES ลิแกนด์ในปริมาณต่างๆ ถูกเตรียมขึ้น นำมาวิเคราะห์สมบัติเคมีเชิงกายภาพ รวมทั้งทดสอบประสิทธิภาพการเป็นเซนเซอร์โดยจุ่มลงในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลางพบว่าสามารถใช้งานได้ง่าย และสะดวก เนื่องจากแสดงผลการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในสารละลายด้วยการเปลี่ยนเป็นสีชมพูเข้มซึ่งมองเห็นด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจนในตัวอย่างจริง

Output เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนของเหล็กในน้ำสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

Outcome

ด้านวิชาการ: เผยแพร่ความรู้จากงานวิจัยโดยตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ และนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมระดับชาติเพื่อเป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป

ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์, ด้านสังคมและชุมชน: มีส่วนช่วยลดการนำเข้าวัสดุเซนเซอร์ราคาแพงจากต่างประเทศ และเซนเซอร์สามารถใช้งานได้ง่าย สะดวก ไม่ต้องอาศัยความชำนาญและเครื่องมือพิเศษในการตรวจวัดสามารถขยายผลการใช้งานไปสู่ชุมชนทั่วไป ซึ่งจะช่วยประหยัดเวลาและต้นทุนในการตรวจวิเคราะห์ได้

ข้อเสนอแนะ

สังเคราะห์อนุพันธ์ของโรตามีน ปี ลิแกนด์ ที่มีโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่นและนำมาทดสอบศักยภาพในการนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ต่อไป เช่น ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (detection limit), ความสามารถในการเลือกแบบจำเพาะของเซนเซอร์ (selectivity) ที่มีต่อโลหะชนิดต่างๆ และประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำ เป็นต้น

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ที่มีอนุพันธ์ของโรดามีนอยู่ในโครงสร้างสำหรับใช้เพื่อตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลาง โดยสังเคราะห์ลิแกนด์ชนิดใหม่ (RB-UTES) ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Fe^{3+} ไอออนและเกิดการเปลี่ยนสีที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า โครงสร้างของ RB-UTES ลิแกนด์ถูกยืนยันด้วย 1H NMR และ ^{13}C NMR spectroscopy จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะและนำมาทำปฏิกิริยาให้เกิดพันธะโคเวเลนต์โดยการไฮบริดกับพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ด้วยกระบวนการโซล-เจลและเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลผ่านหมู่ซิลอกเซน (siloxane linkage) เมื่อวิเคราะห์สมบัติการเป็นเซนเซอร์พบว่า RB-UTES ลิแกนด์ มีความไว (sensitive) มีสมบัติเลือกจับเฉพาะ (selective) และสามารถแสดงผลการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในสารละลาย ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลและมีองค์ประกอบของ RB-UTES ลิแกนด์ในปริมาณต่างๆ ถูกเตรียมขึ้น นำมาวิเคราะห์สมบัติเคมีเชิงกายภาพ รวมทั้งทดสอบประสิทธิภาพการเป็นเซนเซอร์โดยจุ่มลงในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวกลาง พบว่าสามารถใช้งานได้ง่าย และสะดวก เนื่องจากแสดงผลการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในสารละลายด้วยการเปลี่ยนเป็นสีชมพูเข้มซึ่งมองเห็นด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจนในตัวอย่างจริง

Abstract

In this work, hybrid poly(vinyl alcohol), PVOH, chemosensors bearing rhodamine-based for selective Fe^{3+} ion detection in aqueous media were developed. A new rhodamine-based chelator, RB-UTES, was prepared, characterized and covalently attached to the hybrid poly(vinyl alcohol) film by a sol-gel method. The structural constitution of RB-UTES chelator was confirmed by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy and its sensing properties were also studied. It was found that RB-UTES was sensitive and selective for recognition of ferric ion and could be covalently attached to PVOH, through a siloxane linkage formed by sol-gel reaction. The hybrid chemosensors were prepared by introducing different ratios of RB-UTES to the solution mixture containing PVOH. The physicochemical properties and sensing behavior of the crosslinked hybrid chemosensor were also investigated. By simply soaking in aqueous media, the free-standing sensor film exhibited high selectivity and sensitivity to ferric ion and permitted the convenient detection by naked eyes with the strong development of a pink color throughout the film. The combination of its analytical performance, the simplicity of operation made this sensor promising for the use in aqueous solutions and real samples.

สารบัญเรื่อง

บทที่	เรื่อง	หน้า
	กิตติกรรมประกาศ	i
	บทสรุปผู้บริหาร	iii
	บทคัดย่อ	v
	Abstract	vi
	สารบัญเรื่อง	vii
	สารบัญตาราง	ix
	สารบัญรูป	x
1	บทนำ	
	1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
	1.2 ขอบเขตของงานวิจัย	1
	1.3 ทฤษฎี และแนวความคิดของงานวิจัย	3
	1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	10
	1.5 ขอบเขตของงานวิจัย	10
	1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	11
2	วิธีดำเนินการวิจัย	
	2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	12
	2.2 สารเคมี	12
	2.3 วิธีการทดลอง	13
3	ผลการวิจัยและอภิปราย	
	3.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติการเป็นเซนเซอร์ของลิแกนด	15
	3.1.1 การสังเคราะห์ RB-UTES ลิแกนด จากโรดามีน บี (rhodamine B)	15
	3.1.2 การวิเคราะห์ RB-UTES ลิแกนด	16
	3.1.3 การวิเคราะห์สมบัติการเป็นเซนเซอร์ (sensing properties) ของลิแกนด RB-UTES	17
	3.2 फिल्मพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์	20
	3.2.1 การสังเคราะห์ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S)	20
	3.2.2 การวิเคราะห์ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์	21

บทที่	เรื่อง	หน้า
4	สรุปผลการวิจัย	26
	รายงานสรุปการเงิน	27
	บรรณานุกรม	28
	ประวัตินักวิจัยและคณะ	31

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมฟิล์ม PVOH	21

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	องค์ประกอบของเซนเซอร์ทางเคมีที่ให้สัญญาณเชิงแสง (optical response sensor)	4
1.2	โครงสร้างเคมีและกลไกการตรวจวัด Fe ³⁺ ไอออนของอิมมูโนเซนเซอร์	5
1.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์เซนเซอร์อนุพันธ์ของโรดามีนลิแกนด์	6
1.4	ขั้นตอนในการเตรียม organic-inorganic hybrid ระหว่าง SiO ₂ /PEG	6
1.5	(a) ปฏิกริยาการเตรียมอนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ RH6-DT และ (b) การเตรียมพอลิเอไมด์เซนเซอร์	7
1.6	ปฏิกริยาการเตรียมอนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ RH6GAC	8
1.7	ปฏิกริยาการเตรียมอนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ R6GEM	9
1.8	ปฏิกริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ P(NVP-co-R6GEM)	9
1.9	ปฏิกริยาการสังเคราะห์เซนเซอร์ rhodamine-derived Schiff base, RS	10
3.1	การสังเคราะห์ RB-UTES ลิแกนด์ จากโรดามีน บี	15
3.2	¹ H NMR spectra ของ RB-EN and RB-UTES	16
3.3	¹³ C NMR spectra ของ RB-UTES	17
3.4	การเปลี่ยนแปลงของ RB-UTES ลิแกนด์ในสารละลายแคโทไอออนชนิดต่างๆ เมื่อวิเคราะห์ด้วย UV-vis spectra และมองด้วยตาเปล่าการบวม	18
3.5	Absorbance ของ RB-UTES ลิแกนด์อิสระในสารละลาย pH ต่างๆ เมื่อวิเคราะห์ด้วย UV-vis spectra	18
3.6	อิทธิพลของ pH ที่มีต่อความจำเพาะในการตรวจวัดของ RB-UTES ลิแกนด์	19
3.7	อิทธิพลของเวลาต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES ลิแกนด์ในสารละลาย Fe ³⁺ ไอออน	19
3.8	8 อิทธิพลของไอออนโลหะต่างชนิดต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES-Fe ³⁺ complex	20
3.9	ปฏิกริยาที่ใช้เตรียมฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S)	22
3.10	FT-IR สเปกตรัมของสารตั้งต้น (RB-UTES) และผลิตภัณฑ์ (PV-TE, PV-TE-S) ในปฏิกริยาการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์	22

รูปที่		หน้า
3.11	พฤติกรรมการบวมตัวของฟิล์ม PVOH และ PV-TE-S	23
3.12	Solid UV-vis absorption สเปกตรัมของฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ที่เตรียมจากการใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นในปริมาณต่างกัน ทดสอบในสารละลาย 0.3 ppm Fe ³⁺ (aqueous solution)	24
3.13	การเปลี่ยนแปลงของฟิล์ม PV-TE-S15 hybrid chemosensor เมื่อทดสอบกับสารละลาย Fe ³⁺ ไอออน (aqueous solution) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน	25
3.14	การเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสง (565 nm) ของ PV-TE-S15 hybrid chemosensor เมื่อทดสอบโดยนำมาใช้ตรวจวัด Fe ³⁺ ไอออน (aqueous solution) จากนั้นชะด้วยเอทิลีนไดเอมีนและนำกลับมาซ้ำ 5 ครั้ง	25

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมก่อให้เกิดความเสียหายและเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต เป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญของโลก แหล่งที่มาหลักของการใช้โลหะหนัก ได้แก่ โรงงานอุตสาหกรรม การใช้สารกำจัดศัตรูพืช การทำเหมืองแร่ สารเคมีจากอุตสาหกรรมเกษตร น้ำทิ้งจากแหล่งชุมชน วัสดุเหลือทิ้งและขยะต่างๆ โลหะหนักในสิ่งแวดล้อมสามารถปนเปื้อนเข้าสู่แหล่งน้ำในระบบอุปโภคและบริโภคได้ และเนื่องจากแหล่งน้ำตามธรรมชาติมีการไหลเวียนไม่หยุดนิ่ง โลหะหนักจึงกระจายไปสู่ระบบนิเวศได้ง่าย ส่งผลให้แหล่งน้ำมีการปนเปื้อนของสารพิษที่เป็นโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว โครเมียม โปรท สังกะสี เหล็ก สารหนู แคดเมียม และนิกเกิล เป็นต้น (Huang, 2013; Li, 2013; Ge, 2012)

เทคนิคสำหรับการตรวจวัดโลหะหนักได้ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้แม่นยำ แม้ในระดับความเข้มข้นต่ำ เทคนิคที่ได้รับความนิยมทั่วไป คือ เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรเมตรี (atomic absorption spectrometry, AAS) อะตอมมิกฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมตรี (atomic fluorescence spectrometry, AFS) เป็นต้น เนื่องจากสามารถตรวจวิเคราะห์ในระดับความเข้มข้นต่ำได้อย่างถูกต้อง และแม่นยำ แต่ข้อจำกัดของเทคนิคเหล่านี้คือ เครื่องมือมีราคาสูงมาก ต้องอาศัยความชำนาญของผู้วิเคราะห์ และที่สำคัญไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ในภาคสนามได้ (Jiao, 2018; Kilic, 2018)

ดังนั้นการพัฒนาวิธีตรวจวัดโลหะหนักโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า หรือ chromogenic sensor จึงได้รับความสนใจและถูกพัฒนามากขึ้น เนื่องจากสามารถนำไปใช้วิเคราะห์ในภาคสนามได้โดยไม่ต้องใช้ความชำนาญของผู้วิเคราะห์ ต้นทุนไม่สูงมาก ผู้ใช้สามารถเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ได้โดยตรงโดยและทันที (Ganesabaskaran, 2015) อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณในกลุ่ม chromogenic sensor ที่สามารถตรวจวัดโลหะหนักจึงได้รับความสนใจ และถูกนำมาศึกษาพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเซนเซอร์ชนิดนี้ใช้งานง่าย ไม่จำเป็นต้องใช้ความชำนาญในการใช้งาน มีต้นทุนไม่สูง ผู้ทดสอบสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ได้โดยตรง (Min, 2018; Zhang, 2018)

1.2 แนวทางความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ หรือ เซนเซอร์ (sensor) ที่สามารถตรวจวัดสารวิเคราะห์โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของระบบ (chemosensor) สามารถแบ่งประเภทตามลักษณะของสัญญาณที่แสดงออกได้ 2 ประเภท คือ เซนเซอร์ทางไฟฟ้า (electronic sensor) และเซนเซอร์ทางแสง (optical sensor) เซนเซอร์ทางไฟฟ้าสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณในรูปของสมบัติทางเคมีไฟฟ้า เช่น อิเล็กโทรดเลือกไอออน (ion-selective electrodes) หรือ อิเล็กโทรดที่พิเศษเซนเซอร์

(electroactive sensor) ส่วนเซนเซอร์ทางแสงจะแสดงผลโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง ซึ่งจัดกลุ่มได้ 2 ประเภท คือ เซนเซอร์ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีของระบบ (chromogenic/colorimetric sensor) และตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า และเซนเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสง (fluorogenic sensor) ซึ่งเซนเซอร์ทั้ง 2 ประเภท ต่างกันในลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลและความสามารถในการตรวจวัด เมื่อเปรียบเทียบระหว่างเซนเซอร์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าโดยทั่วไป fluorogenic sensor มักมีสภาพไว (sensitivity) ดีกว่า แต่ก็มีข้อจำกัดคือต้องใช้เครื่องมือในการตรวจวัด ในขณะที่ chromogenic sensor สามารถตรวจวัดและสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าจากการเปลี่ยนแปลงสีของระบบได้โดยตรง (Murugan, 2018; Manez, 2003)

สืบเนื่องจากการตระหนักถึงปัญหาการปนเปื้อนโลหะหนักในธรรมชาติซึ่งก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต และนับเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่สำคัญของโลก อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณในกลุ่ม chromogenic sensor ที่สามารถตรวจวัดโลหะหนักจึงได้รับความสนใจ และถูกนำมาศึกษาพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากเซนเซอร์ชนิดนี้ใช้งานง่าย ไม่จำเป็นต้องใช้ความชำนาญในการใช้งาน มีต้นทุนไม่สูง ผู้ทดสอบสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ได้โดยตรง แต่การที่จะระบุความเข้มข้นที่แน่นอนของสารวิเคราะห์ในตัวอย่างไม่ได้อย่างแม่นยำนั้น ยังต้องอาศัยเทคนิคอื่นร่วมด้วย เช่น เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรเมตรี เป็นต้น

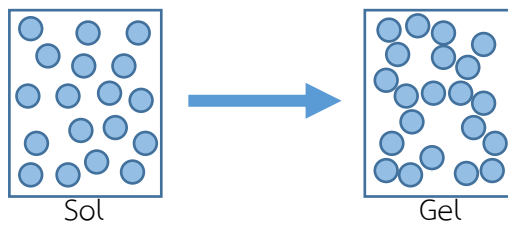
พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็น chromogenic sensor ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ลิแกนด์แล้ว พอลิเมอร์เซนเซอร์มีความว่องไวและความจำเพาะไม่ต่างกับลิแกนด์ แต่สามารถนำไปขึ้นรูปได้หลากหลายรูปแบบ เช่น ฟิล์ม และไฮโดรเจล เป็นต้น พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นเซนเซอร์ทางเคมีออกได้เป็น 4 ประเภท ได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่สำหรับทำหน้าที่เป็นหน่วยตรวจวัด (polymer sensors bearing pendant ligands for recognition, คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer based sensors), เซนเซอร์กลุ่มเดนไดรเมอร์ (dendrimer based sensors) และ เซนเซอร์พอลิเมอร์ที่มีรอยพิมพ์ (imprinted polymer based sensors) (Kin, 2011) มีงานวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอร์เซนเซอร์กลุ่มที่มีลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่ค่อนข้างมากในช่วงเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมา เพราะเป็นวัสดุที่สามารถเตรียมได้ง่ายจากพอลิเมอร์ไอออนิกโดยมี pendant ligands กราฟที่ติดกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ผ่านพันธะโควาเลนต์ pendant ligands ที่นิยมนำมาใช้กราฟที่ติดกับพอลิเมอร์ คือ โรดามีน (rhodamine) ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีฟลูออโรฟอร์ และมีความประสิทธิภาพสำหรับใช้ตรวจวัดโลหะหนักสูง ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่ดี และยังสามารถเกิดปฏิกิริยาปิด-เปิด (off-on) ของ spirocyclic ในโครงสร้าง ทำให้สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ (Sahana, 2018; Liu, 2018; Manjunath, 2018)

งานวิจัยนี้ต้องการเตรียมพอลิเมอร์เซนเซอร์ชนิดใหม่ที่มีองค์ประกอบของโรดามีน บี ลิแกนด์ที่ผ่านการดัดแปรโครงสร้างและพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์เซนเซอร์ที่มีโครงสร้างร่างแหจากปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลพร้อมๆ กับการเกิดโซล-เจล (sol-gel) จากนั้นศึกษาปัจจัยต่างๆ ในการเตรียมพอลิเมอร์ เช่น ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และสถานะที่มีผลต่อสมบัติทางเคมี, สมบัติทางความร้อน, สมบัติทางกายภาพ และสมบัติการเป็น chromogenic sensor สำหรับใช้ตรวจวัดโลหะหนักในน้ำ

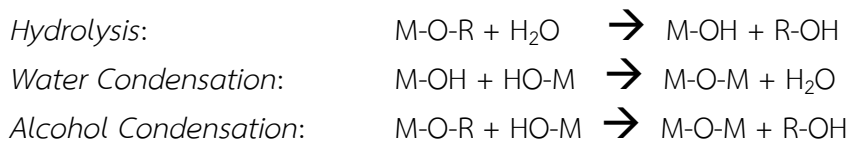
1.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

1.3.1) กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะของวัสดุจากของเหลว หรือ คอลลอยด์ (colloid solution: “sol”) ไปเป็นเฟสของแข็งในลักษณะเจล (solid “gel” phase) สมบัติทางเคมี-กายภาพ (physicochemical properties) ของเจล เช่น พื้นที่ผิว, ขนาดและการกระจายตัวของรูพรุนในเจล, ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และความแข็งแรง สามารถดัดแปรโดยควบคุมปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเกิดเจล (gelation process) เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น, อุณหภูมิ, pH ของระบบ และสภาพที่ใช้ในการทำตัวอย่างให้แห้ง เป็นต้น กระบวนการโซล-เจลสามารถเตรียมให้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity) ทำให้กระบวนการนี้สามารถนำไปใช้เตรียมวัสดุไฮบริดระหว่างสารอินทรีย์-สารอนินทรีย์ (organic-inorganic hybrid material) ระดับนาโนสเกล (Catauro, 2015)

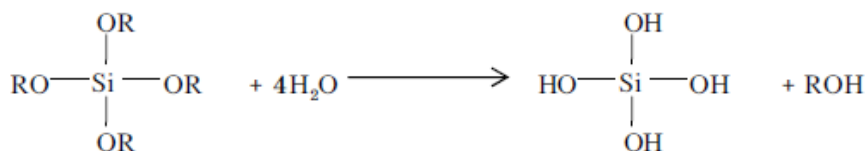


ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการ sol-gel ประกอบด้วย hydrolysis, water condensation และ alcohol condensation ดังสมการต่อไปนี้ (Catauro, 2015)

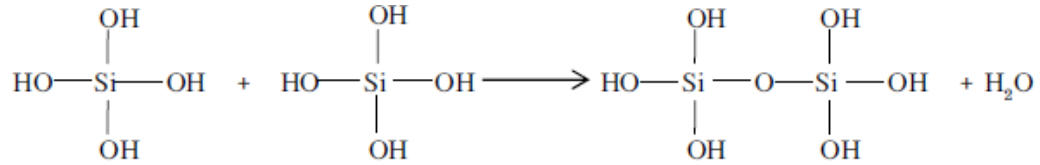


เมื่อ M แทนด้วยโลหะ เช่น Si, Ti และ OR แทนหมู่ alkoxy

ขั้น Hydrolysis: ใช้ metal alkoxide ทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่ง metal alkoxide ที่นิยมใช้ได้แก่ tetraethoxysilane (TEOS)



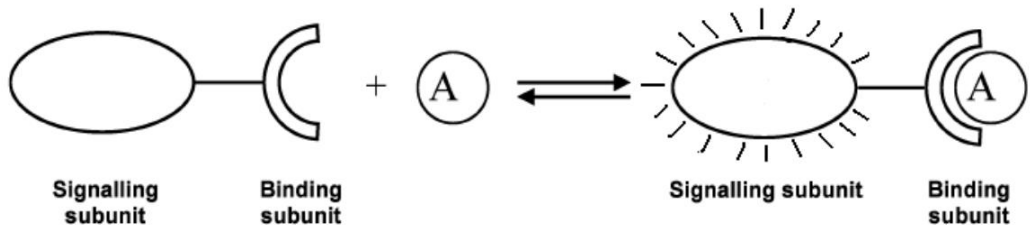
ขั้น *Polycondensation*:



ปฏิกิริยาเกิดต่อเนื่องไปเรื่อยๆ ได้โครงร่างแหของซิลิกาในสภาพเจล ซึ่งโมเลกุลที่ถูกกำจัดออกจากโครงสร้ารงแห่งนี้ อาจเป็นน้ำ หรือ แอลกอฮอล์ขึ้นอยู่กับชนิดของ metal alkoxide ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา เมื่อนำผลิตภัณฑ์นี้ไปทำให้แห้งจะได้วัสดุในลักษณะต่างๆ ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ เช่น aerogel, xerogel, scaffold, ผงอนุภาค หรือ फिल्म เป็นต้น

1.3.2) เซนเซอร์ทางเคมีที่ให้สัญญาณเชิงแสง (optical response sensor)

เซนเซอร์ทางเคมีที่ให้สัญญาณเชิงแสง (รูปที่ 1.1) ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 2 ส่วนภายในโมเลกุล คือ ส่วนแสดงสัญญาณ (signaling subunit) หรือโครโมฟอร์ (chromophore) หรือ ฟลูออโรฟอร์ (fluorophore) ซึ่งเมื่อแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน หรือ เกิดอันตรกิริยากับโลหะหนัก โครโมฟอร์ หรือ ฟลูออโรฟอร์จะทำหน้าที่เปล่งสัญญาณออกมาในรูปของสีที่เปลี่ยนแปลงไป หากโมเลกุลนั้นมีส่วนของโครโมฟอร์จะให้สัญญาณในช่วงวิสิเบิล และหากมีฟลูออโรฟอร์จะให้สัญญาณในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ส่วนที่สองคือส่วนที่มีความจำเพาะกับสารวิเคราะห์ (binding subunit) ทำหน้าที่โคออร์ดิเนตกับสารวิเคราะห์ ความจำเพาะหรือว่องไวของเซนเซอร์ขึ้นกับลักษณะเฉพาะหรือโครงสร้างเคมีขององค์ประกอบนี้



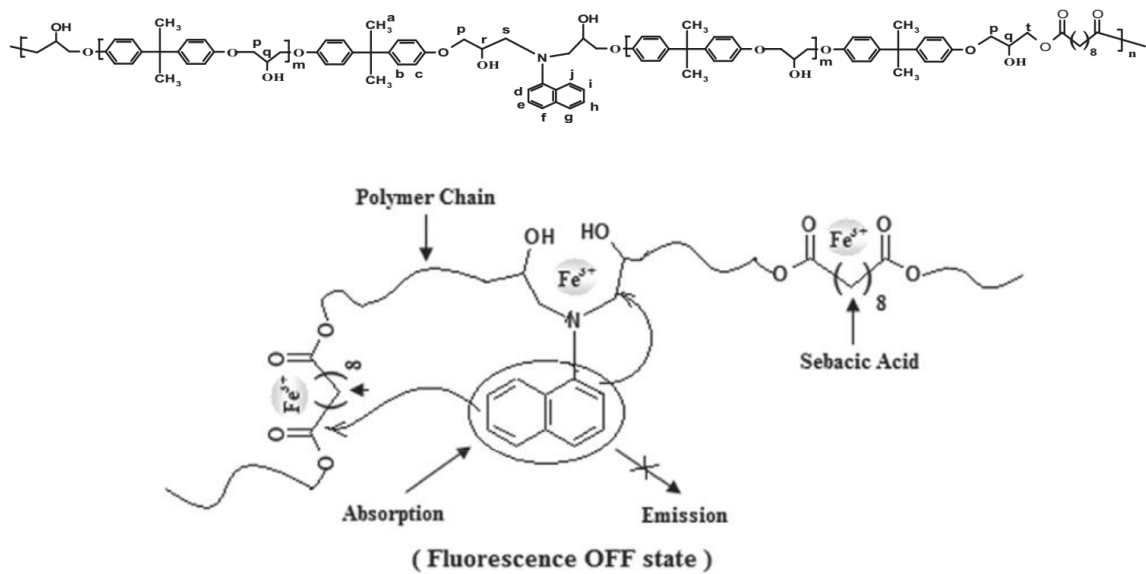
รูปที่ 1.1 องค์ประกอบของเซนเซอร์ทางเคมีที่ให้สัญญาณเชิงแสง (optical response sensor) (Manez, 2003)

พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็น chromogenic sensor ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ลิแกนด์แล้ว พอลิเมอร์เซนเซอร์มีความว่องไวและความจำเพาะไม่ต่างกับลิแกนด์ แต่สามารถนำไปขึ้นรูปได้หลากหลายรูปแบบ เช่น फिल्म และไฮโดรเจล เป็นต้น พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นเซนเซอร์ทางเคมีออกได้เป็น 4 ประเภท ได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่สำหรับทำหน้าที่เป็นหน่วยตรวจวัด (polymer sensors bearing pendant ligands for recognition, คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer based sensors), เซนเซอร์กลุ่มเดนไดรเมอร์ (dendrimer based sensors) และ เซนเซอร์พอลิเมอร์ที่มีรอยพิมพ์ (imprinted polymer based sensors) (Kim, 2011) ในช่วงเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยจำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์เซนเซอร์ชนิด

ใหม่ที่มีลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่ในโครงสร้างหลักของโมเลกุล เพราะเป็นวัสดุที่สามารถเตรียมได้ง่าย จากพอลิเอไมด์โรเซซิน โดยมี pendant ligands กราฟท์ติดกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ผ่านพันธะโคเวเลนต์ ซึ่ง pendant ligands ที่ได้รับความสนใจนำมาใช้ในปฏิกิริยาให้เกิดการกราฟท์ติดกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ คือ โรดามีน (rhodamine) ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่มีฟลูออโรฟอร์ และมีความสามารถสูงในการใช้ตรวจวัดโลหะหนัก ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ที่ดี และยังสามารถเกิดปฏิกิริยา off-on ของ spirocyclic ในโครงสร้าง ทำให้มีความเป็นไปได้ในการนำกลับมาใช้ซ้ำ

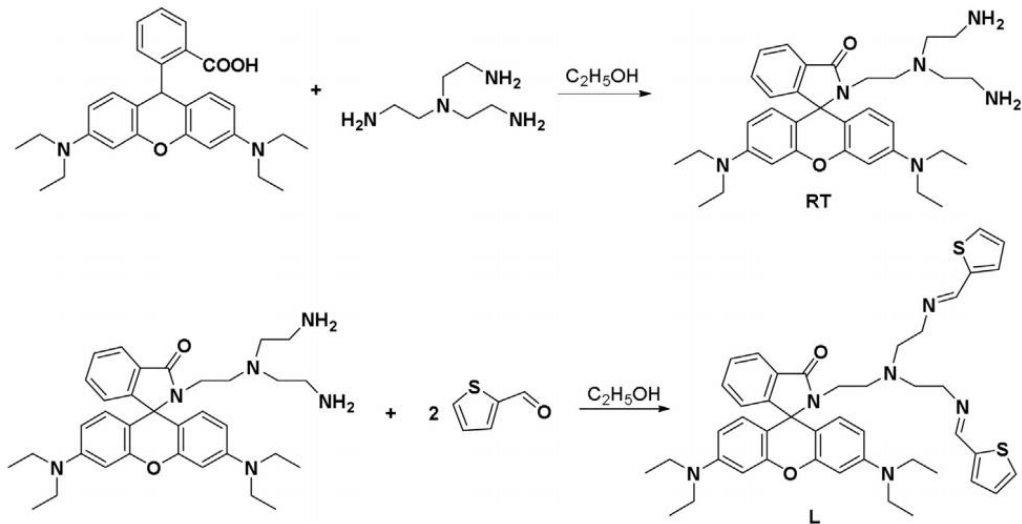
1.3.3) งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ghosh และคณะ (2019) ได้เตรียมฟลูออเรสเซนส์เซนเซอร์จากอิมพอกซีพอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบของ 1-naphthylamine และ sebacic acid (รูปที่ 1.2) ผลจากการวิเคราะห์ความจำเพาะ (selectivity) ในการตรวจวัดสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนหลายชนิด ได้แก่ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} และ Ca^{2+} ไอออน พบว่าเซนเซอร์มีความจำเพาะกับ Fe^{3+} ไอออน



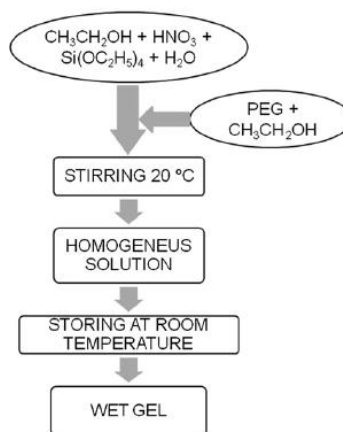
รูปที่ 1.2 โครงสร้างเคมีและกลไกการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนของอิมพอกซีเซนเซอร์ (Ghosh, 2019)

Wang และคณะ (2018) ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของโรดามีนลิแกนด์โดยปฏิกิริยาระหว่าง tris(2-aminoethyl)amine และโรดามีนลิแกนด์ จากนั้นดัดแปรทางเคมีต่อในขั้นที่สองเพื่อให้มีหมู่ thiophene จำนวน 2 หมู่ในโครงสร้าง (รูปที่ 1.3) พบว่าอนุพันธ์ของโรดามีนลิแกนด์ (L) ที่เตรียมได้มีความไวและความจำเพาะในการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนและโลหะไอออนที่มีประจุสามบวกในสารละลายผสม $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/3)



รูปที่ 1.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์เซนเซอร์อนุพันธ์ของโรดามีนลิแกนด์ (Wang, 2018)

Caturo และคณะ (2015) ได้เตรียมวัสดุ organic-inorganic hybrid ระหว่าง SiO_2/PEG ที่มีองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) ในปริมาณต่างกัน โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (น้ำหนักโมเลกุล 400) ละลายในเอทานอล ผสมกับสารผสมระหว่างกรดไนตริก, เตตระเอทิล ออร์โทซิลิเกต ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraethyl orthosilicate, TEOS) ซึ่งทำหน้าที่เป็น metal alkoxide precursor. หลังจากผ่านขั้น gelation ไปแล้วตัวอย่างถูกนำไปให้ความร้อนที่ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดตัวทำละลายออก (ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 1.4)



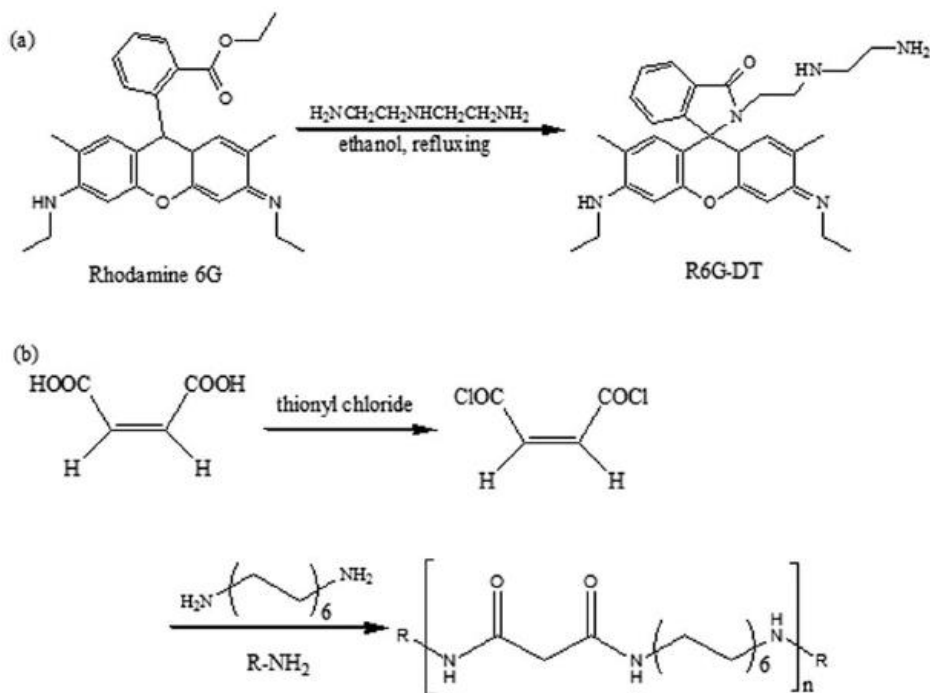
รูปที่ 1.4 ขั้นตอนในการเตรียม organic-inorganic hybrid ระหว่าง SiO_2/PEG (Caturo, 2015)

จากนั้นนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction, FTIR spectroscopy และ SEM microscopy พบว่าตัวอย่างมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) และองค์ประกอบทั้งสองของวัสดุไฮบริด (SiO_2 และ PEG) ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ Si-OH ของเฟสอินทรีย์ และหมู่แอลกอฮอล์/ออกซิเจนอะตอมจากหมู่อีเทอร์ของหน่วยที่ซ้ำๆ กันของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังพบว่า

วัสดุไฮบริดมีสมบัติเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (biocompatibility) และมีศักยภาพนำไปเป็นวัสดุชีวการแพทย์

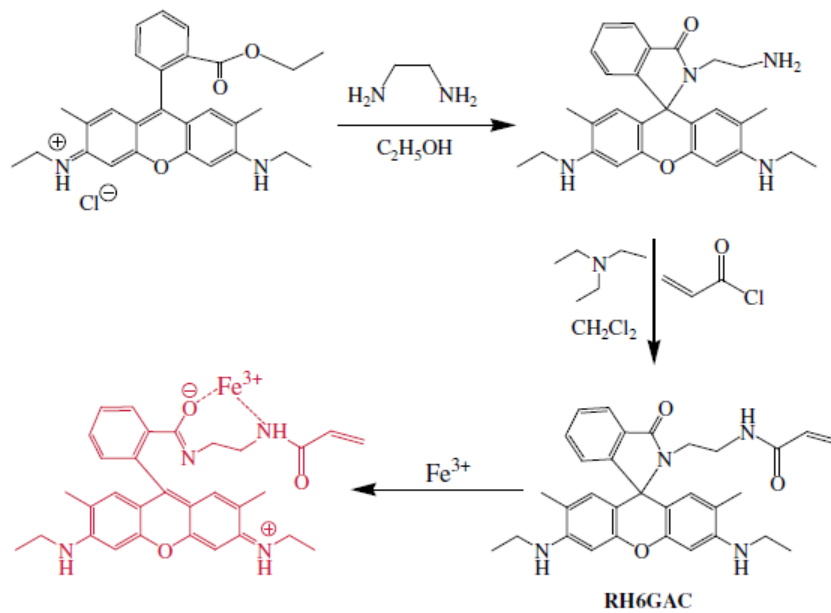
Shi และคณะ (2015) ได้สังเคราะห์วัสดุดูดซับที่สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ (CS-RC) เพื่อใช้ตรวจวัดและดูดซับเมอร์คิวริก (Hg^{2+}) ไอออน โดยการกราฟท์ (graft) อนุพันธ์ของโรดามีนลงบนผิวหน้าของไคโตซาน คณะวิจัยใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลและฟลูออโรสเปกโตรสโกปียืนยันว่าไคโตซานถูกกราฟท์ติดกับอนุพันธ์ของโรดามีนได้ เมื่อวิเคราะห์สมบัติของกราฟท์ไคโตซานและเปรียบเทียบกับไคโตซานที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร พบว่าการดัดแปรโครงสร้างของไคโตซานไม่ได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับให้ดีขึ้น แต่เพิ่มสมบัติการเป็นเซนเซอร์โดยเกิดการเปลี่ยนสีที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า และการตรวจวัดด้วยฟลูออเรสเซนส์ โดยวัสดุดูดซับที่มีสมบัติเป็นเซนเซอร์นี้สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

Yu และคณะ (2015) รายงานผลงานวิจัยที่นำโรดามีน 6จี มาดัดแปรโครงสร้างและใช้เตรียมพอลิเอไมด์เซนเซอร์ (รูปที่ 1.5) ที่สามารถให้สัญญาณโดยการเปลี่ยนสีในช่วงวิสิเบิล และอัลตราไวโอเล็ต สำหรับใช้ตรวจวัดเมอร์คิวรี (Hg^+), เมอร์คิวรัส (Hg^{2+}), เฟอร์รัส (Fe^{2+}) และเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ไอออน ผลการศึกษา fluorescence emission พบว่าพอลิเอไมด์ที่เตรียมขึ้นมีสมบัติเป็น fluorescent sensor ที่มีประสิทธิภาพสูง



รูปที่ 1.5 (a) ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ RH6-DT และ (b) การเตรียมพอลิเอไมด์เซนเซอร์ (Yu, 2015)

Ozay และคณะ (2013) ได้สังเคราะห์อนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ N-(Rhodamine-6G)lactam-N'-acryloyl-ethylenediamine (RH6GAC) (รูปที่ 1.6) สำหรับเป็นโคมอนอเมอร์ (comonomer) ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์เซนเซอร์ร่วมกับ 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) และ acrylamide (AAM) โดยศึกษาความจำเพาะในการตรวจวัด (selectivity) ของ RH6GAC ที่มีต่อไอออนโลหะหลายชนิด (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} และ Mg^{2+}) โดยเทคนิคยูวีวิสิเบิลและฟลูออเรสเซนส์ จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะของเซนเซอร์ด้วย FTIR และศึกษาสมบัติการบวมตัวในตัวทำละลาย ผลการศึกษาพบว่าโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะต่อเฟอร์รัส (Fe^{2+}) ไอออน สามารถขึ้นรูปเป็นไฮโดรเจลเซนเซอร์และนำกลับมาใช้ซ้ำได้

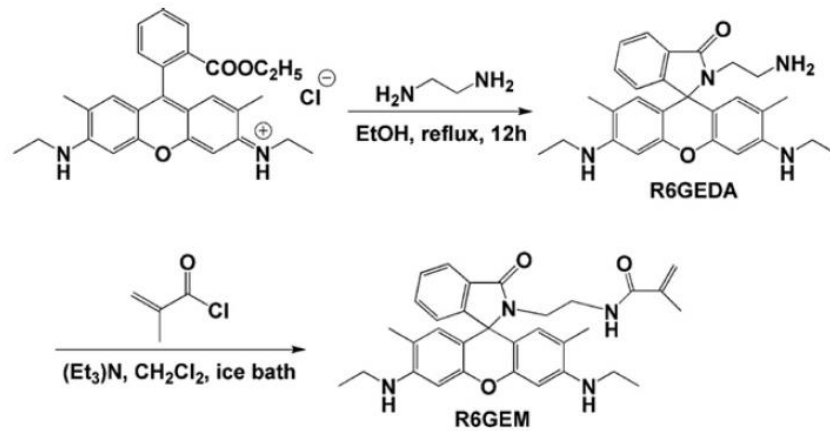


รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ RH6GAC (Ozay, 2013)

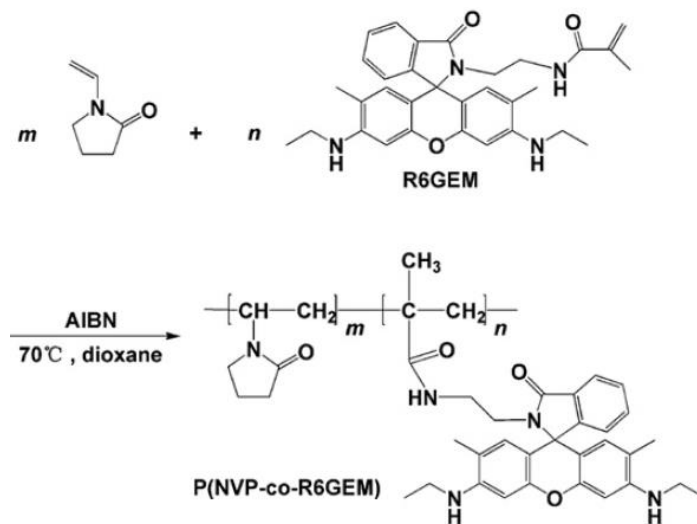
Kaoutit และคณะ (2013) ได้ศึกษาเซนเซอร์ทางเคมีที่สามารถละลายน้ำได้ โดยเตรียมโคพอลิเมอร์ระหว่างเมทาคริลิก (methacrylic) ที่ถูกดัดแปรหมู่แทนที่ด้วยอนุพันธ์ของโรดามีน บี และไวนิลไพโรลิโดน (vinylpyrrolidone) ซึ่งโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถนำไปใช้ทดสอบไอออนโลหะหนักน้ำ ซึ่งให้สัญญาณได้ทั้งฟลูออเรสเซนส์ และโครโมจินิกในสารละลายไอออนโลหะหนักหลายชนิด โดยว่องไวกับ Hg^{2+} ไอออนเป็นพิเศษ จากนั้นนำโคพอลิเมอร์เซนเซอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้ในการไทเทรตหาปริมาณ Hg^{2+} ไอออนซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่วิธีสะดวก รวดเร็ว ค่าใช้จ่ายไม่สูงและยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่นได้ เช่น ยูวีวิสิเบิล และเทคนิคฟลูออเรสเซนส์

Wang และคณะ (2012) ได้สังเคราะห์ amphiphilic โคพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นเซนเซอร์เคมีผ่านพอลิเมอร์เซนเซอร์แบบพรีเรดิคัล โดยดัดแปลงโครงสร้างของโรดามีนให้เป็นอนุพันธ์ของโรดามีนมอนอเมอร์ (R6GEM) ดังรูปที่ 1.7 จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับไวนิลไพโรลิโดนมอนอเมอร์ (vinyl pyrrolidone, NVP) เพื่อให้ได้โคพอลิเมอร์ เซนเซอร์ P(NVP-co-R6GEM) (รูปที่ 1.8) คณะวิจัย

รายงานว่เซนเซอร์ที่เตรียมได้มีความจำเพาะต่อเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ไอออน และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้เมื่อชะด้วยเอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine)

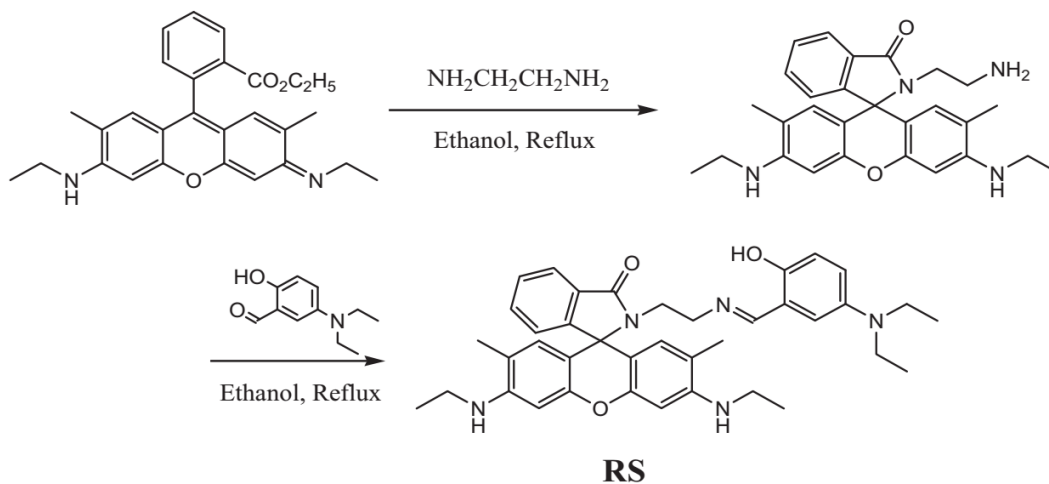


รูปที่ 1.7 ปฏิกิริยาการเตรียมอนุพันธ์ของโรดามีน 6จี หรือ R6GEM (Wang, 2012)



รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ P(NVP-co-R6GEM) (Wang, 2012)

Quang และคณะ (2011) สังเคราะห์อนุพันธ์ของโรดามีน (rhodamine-derived Schiff base, RS) ดังแสดงในรูปที่ 1.9 และนำไปทดสอบสมบัติการเป็นเซนเซอร์กับไอออนโลหะหนักด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลและฟลูออเรสเซนส์ พบว่า RS ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะกับเมอร์คิวริก (Hg^{2+}) ไอออนในสารละลาย และให้สัญญาณฟลูออเรสเซนส์ได้ดี เมื่อนำไอออนโลหะหนักอื่นๆ (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ และ Na^+) มาทดสอบพบว่าไอออนอื่นๆ ไม่ส่งผลกระทบต่อสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ของเซนเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น จึงสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะต่อ Hg^{2+} ไอออน



รูปที่ 1.9 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เซนเซอร์ rhodamine-derived Schiff base, RS (Quang, 2011)

1.4) วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เตรียมเซนเซอร์ทางเคมีจากวัสดุไฮบริดระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)-ซิลิกาที่เชื่อม โยงระหว่างโมเลกุลด้วยกระบวนการโซล-เจล
- 2) วิเคราะห์สมบัติทางเคมี, สมบัติทางความร้อน, สมบัติทางกายภาพ และสมบัติการเซนเซอร์ สำหรับตรวจวัด

1.5) ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ทำปฏิกิริยาตัดแปรรโครงสร้างโมเลกุลของโรดามีน บี ลิแกนด์
- 2) นำโรดามีนลิแกนด์ที่ตัดแปรรแล้วมาใช้สังเคราะห์วัสดุไฮบริดระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)-ซิลิกาที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกระบวนการโซล-เจล ที่มีสมบัติเป็นเซนเซอร์ชนิด polymer sensors bearing pendant ligands
- 3) ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับใช้เตรียมพอลิเมอร์เซนเซอร์
 - 3.1) องศาของสารเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล
 - 3.2) อุณหภูมิ และเวลา
 - 3.3) ตัวทำละลาย
 - 3.4) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
- 4) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เซนเซอร์ ที่เตรียมขึ้น
- 5) ศึกษาประสิทธิภาพ สมบัติการเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักชนิดต่างๆ ในน้ำ ในประเด็นของ
 - 5.1) ความไวในการตรวจวัด (sensitivity)
 - 5.2) ความจำเพาะในการตรวจวัด (selectivity)

- 5.3) ความรวดเร็วในการตรวจวัด (rapidity)
- 5.4) ขีดจำกัดในการตรวจวัด (detection limit) และ
- 5.5) การนำกลับมาใช้ซ้ำ (reusability)

1.6) ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ด้านวิชาการ: เผยแพร่ความรู้จากงานวิจัยโดยตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ และนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมระดับชาติเพื่อเป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป

ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์, ด้านสังคมและชุมชน: ได้วัสดุพอลิเมอร์ไฮบริดที่มีสมบัติเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักในน้ำ

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

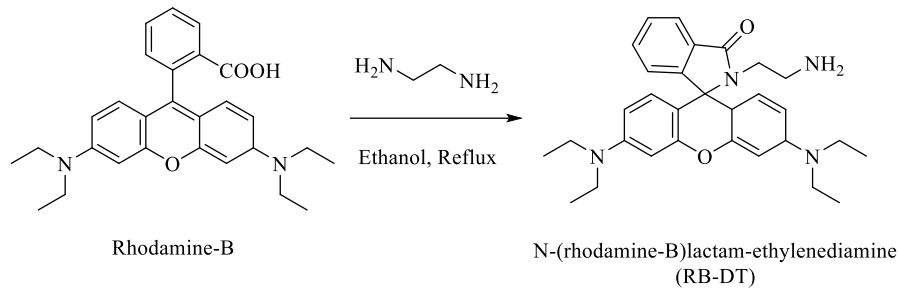
1. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (ATR-FTIR): Perkin Elmer, Frontier)
2. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น LOE 1450 VP
3. เครื่องให้ความร้อนและปั่นกวน (hot plate and mechanical stirrer) รุ่น IKA C-MAG HS7
4. เครื่องโซนิคเทท (sonicator)
5. เครื่อง Nuclear magnetic resonance spectrophotometer, NMR (Bruker, Advance Ultrashield 400 MHz)

2.2 สารเคมี

1. Poly(vinyl alcohol), MW 89,000-98,000, 98% hydrolysis; PVOH (Merck)
2. Tetraethyl orthosilicate; TEOS (Merck)
3. Rhodamine B; RB (Tokyo Chemical Industry)
4. 3-(triethoxysilyl) propyl isocyanate; ICPTES (Tokyo Chemical Industry)
5. Ethylene diamine; EN (Merck)
6. Ethanol; EtOH (QReC)
7. Dichloromethane; CH_2Cl_2 (VETEC)
8. Triethyl amine; TEA (Merck)
9. Acetone (QReC)
10. Sodium (I) chloride; NaCl (LOBA Chemie)
11. Potassium (I) chloride; KCl (LOBA Chemie)
12. Magnesium (II) chloride; MgCl_2 (LOBA Chemie)
13. Calcium (II) chloride; CaCl_2 (LOBA Chemie)
14. Chromium (III) chloride; CrCl_3 (Acros organics)
15. Manganese (II) chloride; MnCl_2 (QReC)
16. Iron (III) chloride; FeCl_3 (QReC)
17. Nickel (II) chloride; NiCl_2 (QReC)
18. Copper (II) chloride; CuCl_2 (QReC)
19. Zinc (II) chloride; ZnCl_2 (QReC)
20. Mercury (II) chloride; HgCl_2 (Acros organics)
21. Lead (II) chloride; PbCl_2 (Acros organics)

2.3 วิธีการทดลอง

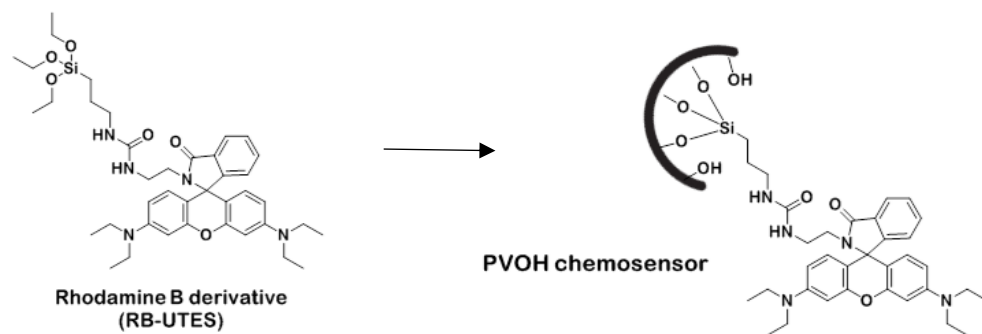
1) ตัดแปรโครงสร้างโมเลกุลของโรดามีน บี ลิแกนด์ด้วยเอทิลีนไดเอมีนในตัวทำละลายเอทานอล แยกอนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ออกจากผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่เหลือในปฏิกิริยาด้วยคอลัมน์ และระเหยตัวทำละลายออก



ยืนยันโครงสร้างของอนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ด้วยเทคนิค NMR spectroscopy

2) นำอนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์มาทดสอบการเป็นเซนเซอร์ทางเคมีเชิงแสง และศึกษาความจำเพาะในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ และ Na^+ ไอออน) ด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy

3) นำอนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ที่ตัดแปรแล้วมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุไฮบริดระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)-ซิลิกาที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกระบวนการโซล-เจล เพื่อเป็นพอลิเมอร์เซนเซอร์ชนิดที่มีลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่ (polymer sensors bearing pendant ligands) ตามขั้นตอนดังนี้



3.1) เตรียมสารละลายผสมระหว่าง 3-(ไตรเอทอกซีไซลิล)โพรพิล ไอโซไซยาเนต (3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate หรือ สารควบคู่ไซเลน (silane coupling agent) และ อนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ในเอทานอล ปั่นกวน และปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไป

3.2) เตรียมสารละลายผสมระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) และเตตระเอทิล ออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) ในตัวทำละลาย DMSO

3.3) ผสมสารละลายข้อ 3.1 และ 3.2 เข้าด้วยกัน ปั่นกวนจนผสมเข้ากัน นำไปอบให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกระบวนการโซล-เจล พิสจุนีโครงสร้างของพอลิเมอร์เซนเซอร์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy

4) ศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์เซนเซอร์ทางเคมีเชิงแสง โดยปรับตัวแปรต่างๆ ดังนี้

4.1) ตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยา, อุณหภูมิ และเวลาของกระบวนการโซล-เจล ที่มีผลต่อองค์การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล สมบัติการบวมตัวของเซนเซอร์

4.2) ความเข้มข้นของลิแกนด์ และองค์การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลที่มีผลต่อประสิทธิภาพ และสมบัติการเป็นพอลิเมอร์เซนเซอร์

5) วิเคราะห์สมบัติของพอลิเมอร์เซนเซอร์ที่เตรียมขึ้น โดยเทคนิคต่างๆ เช่น

- การบวมตัวในตัวทำละลาย (swelling ratio)

ซึ่งนำน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 0.50 กรัม ด้วยเครื่องชั่งละเอียด นำตัวอย่างแช่ในตัวทำละลายปริมาตร 50 mL ที่อุณหภูมิห้อง จับเวลาและนำตัวอย่างออกจากตัวทำละลายมาวางบนตะแกรง โดยชั่งน้ำหนักทุกๆ 3 นาที ทั้งหมด 10 ครั้ง คำนวณร้อยละการบวมตัวดังสมการ ต่อไปนี้

$$\% \text{ swelling ratio} = [(M_2 - M_1) / M_1] \times 100$$

เมื่อ M_1 = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนการบวมตัวในตัวทำละลาย (g)

M_2 = น้ำหนักของตัวอย่างหลังการบวมตัวในตัวทำละลายที่เวลาต่างๆ (g)

- Fourier Transform Infrared Spectrometer (ATR-FTIR)

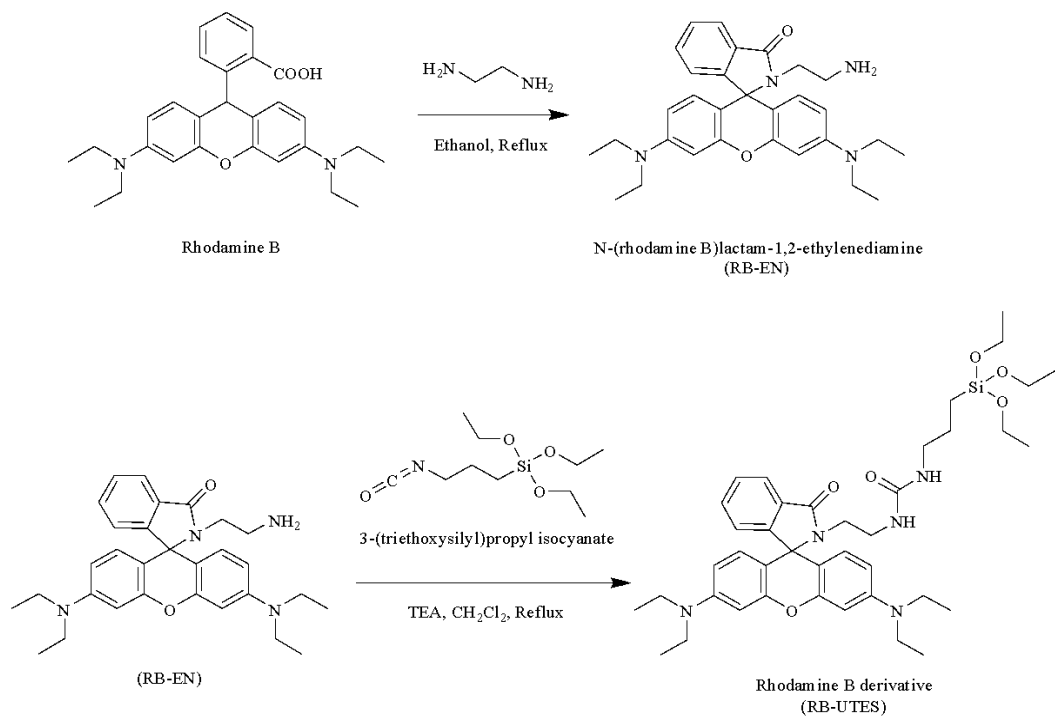
6) ศึกษาประสิทธิภาพ สมบัติการเป็นเซนเซอร์ทางเคมีเชิงแสง สำหรับตรวจวัดโลหะหนักในน้ำ (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ และ Na^+ ไอออน) ด้วยเทคนิค UV-visible และ fluorescence spectroscopy ในด้าน

- 6.1) ความไวในการตรวจวัด (sensitivity)
- 6.2) ความจำเพาะในการตรวจวัด (selectivity)
- 6.3) ขีดจำกัดในการตรวจวัด (detection limit) และ
- 6.4) ประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำ (reusability)

3.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติการเป็นเซนเซอร์ของลิแกนด์

3.1.1) การสังเคราะห์ RB-UTES ลิแกนด์ จากโรดามีน บี (rhodamine B)

เตรียมสารผสมระหว่างโรดามีน บี และ เอทิลีนไดเอมีนในตัวทำละลายเอทานอล รีฟลักซ์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นแยกผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ออกจากสารผสมหลังปฏิกิริยาด้วยคอลัมน์ โดยใช้สารละลายผสมระหว่างไดคลอโรมีเทน:เอทานอลเป็นตัวทำละลาย หลังจากระเหยตัวทำละลายออกได้ผลิตภัณฑ์ (98% yield) คือ N-(rhodamine B)lactam-1,2-ethylenediamine (RB-EN) ดังรูปที่ 3.1 จากนั้นยืนยันโครงสร้างของ RB-EN ด้วยเทคนิค NMR spectroscopy



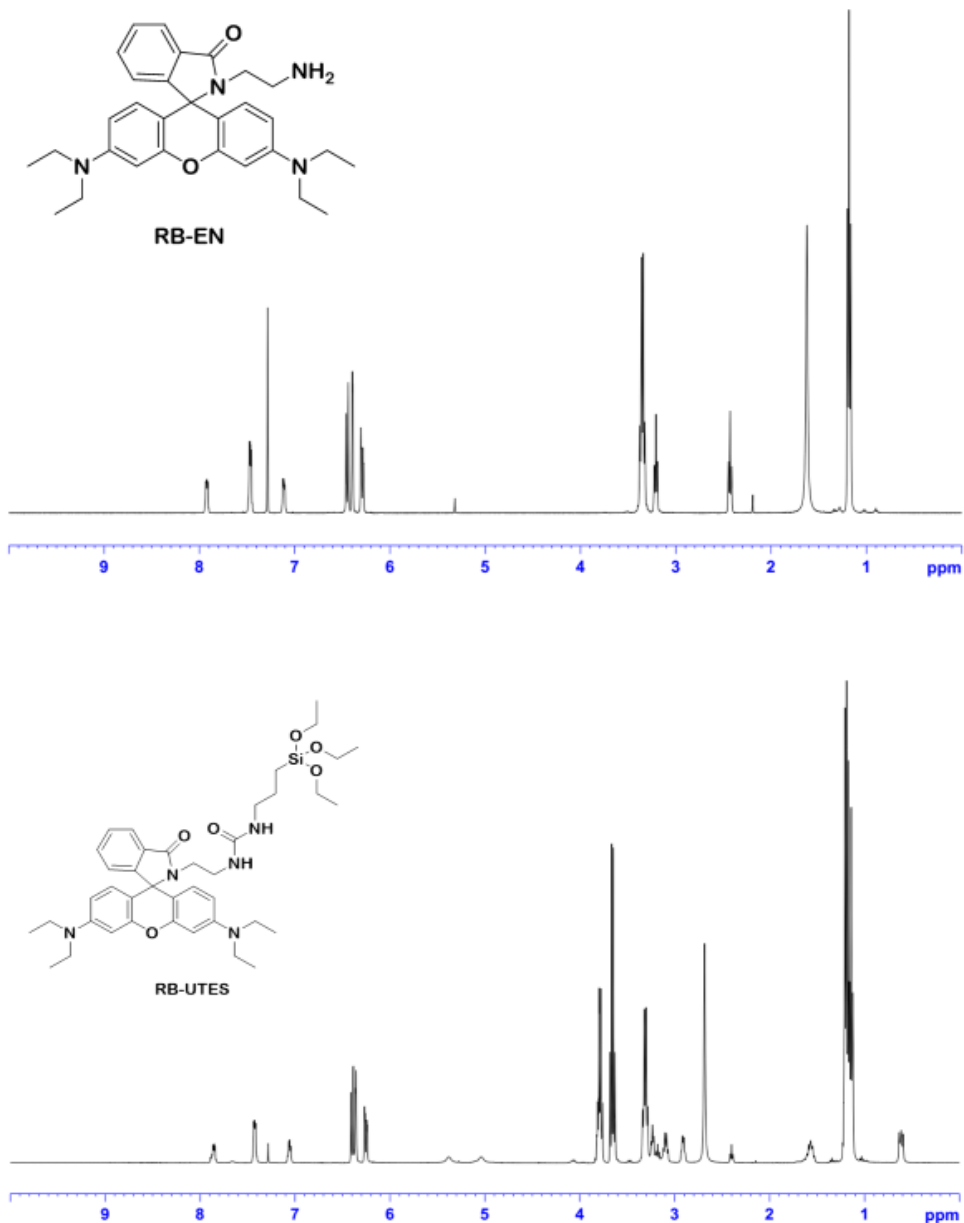
รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ RB-UTES ลิแกนด์ จากโรดามีน บี

นำ RB-EN ทำปฏิกิริยากับ 3-(triethoxysilyl) propyl isocyanate (ICPTES) ในสารละลายผสมระหว่างไตรเอทิลเอมีนและไดคลอโรมีเทน รีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารผสมหลังปฏิกิริยาด้วยคอลัมน์ โดยใช้สารละลายผสมไดคลอโรมีเทน :

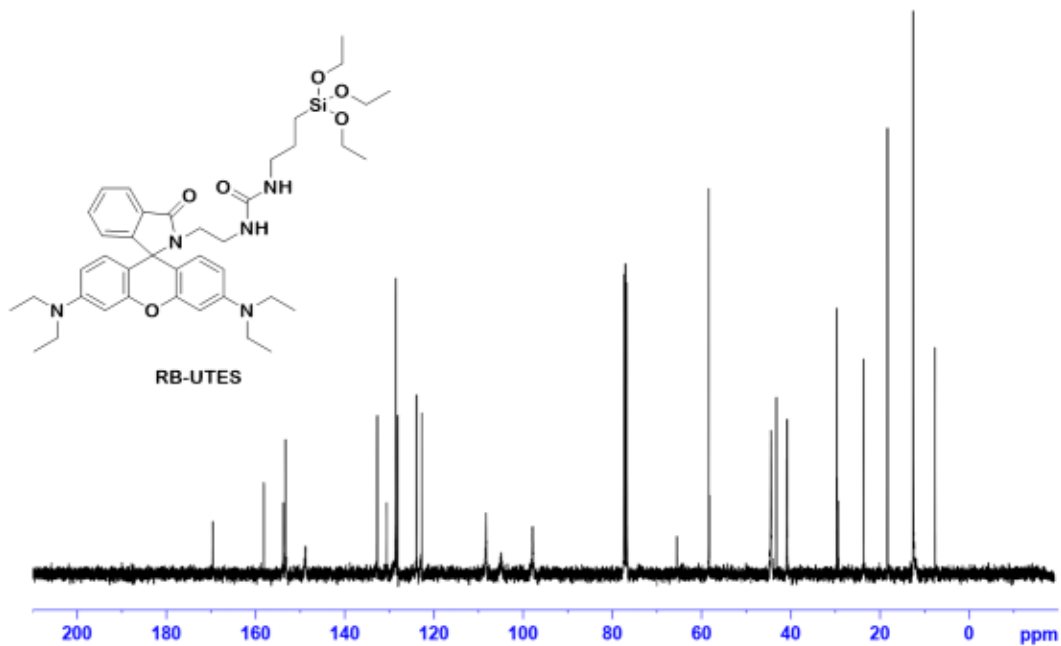
เอทานอล เป็นตัวทำละลาย หลังจากกระเหยตัวทำละลายออกได้ผลิตภัณฑ์คือลิแกนด์ RB-UTES (รูปที่ 3.1) จากนั้นนำไปวิเคราะห์และยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy (รูปที่ 3.2-3.3)

3.1.2) การวิเคราะห์ RB-UTES ลิแกนด์

สามารถยืนยันโครงสร้างของ RB-UTES ลิแกนด์ ด้วย ^1H NMR spectra



รูปที่ 3.2 ^1H NMR spectra ของ RB-EN and RB-UTES



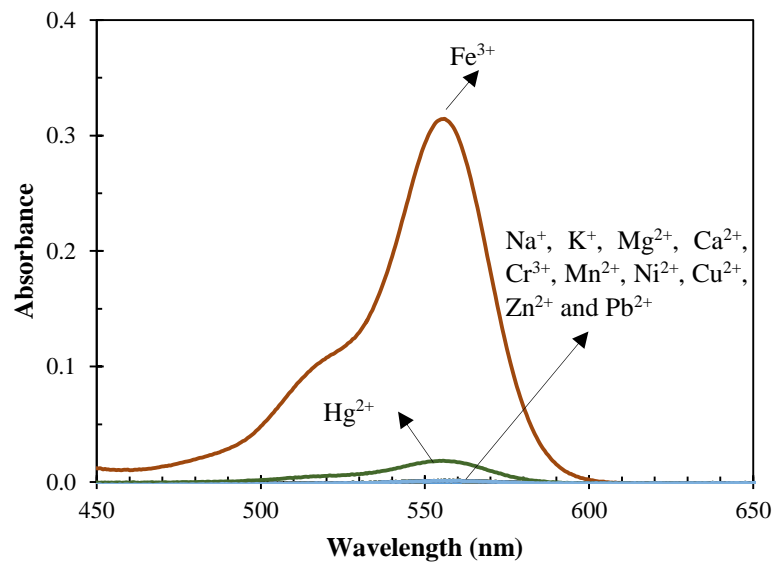
รูปที่ 3.3 ^{13}C NMR spectra ของ RB-UTES

3.1.3) การวิเคราะห์สมบัติการเป็นเซนเซอร์ (sensing properties) ของลิแกนด์ RB-UTES

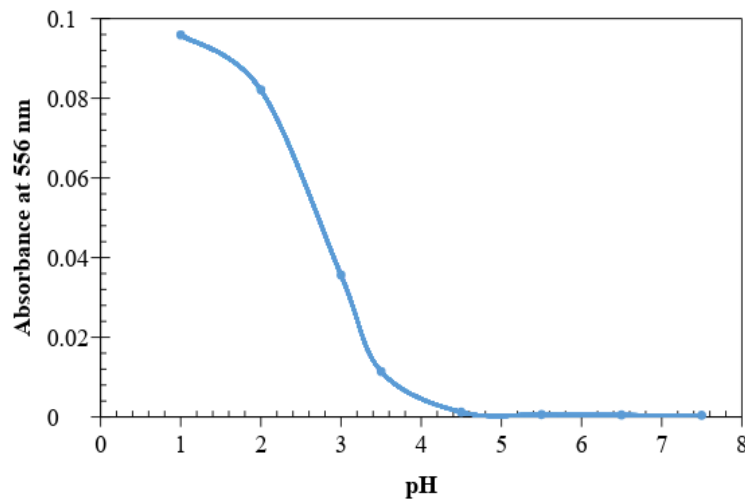
ทดสอบการเป็นเซนเซอร์ทางเคมีเชิงแสง (colorimetric chemosensor) ของ RB-UTES และศึกษาความจำเพาะในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ และ Na^+ ไอออน ในสารละลายผสมระหว่างอะซีโทน : น้ำกลั่น ด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy พบว่า RB-UTES ลิแกนด์มีความสามารถในการเลือกที่จะเกิดสีเลทแบบจำเพาะ (selectivity) กับ Fe^{3+} ไอออนอย่างชัดเจน และสามารถเกิดสีเลทกับ Hg^{2+} ไอออนได้แต่ให้ประสิทธิภาพน้อยกว่า (รูปที่ 3.4)

ผลการวิเคราะห์ด้วย UV-visible spectroscopy สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสีที่มองเห็นด้วยตาเปล่า คือ RB-UTES ลิแกนด์สามารถเกิดสีเลทกับ Fe^{3+} ไอออนทำให้เกิดการเปิดวงของโครงสร้าง spiro-lactam ได้สารเชิงซ้อนสีชมพู แสดงให้เห็นว่า RB-UTES ลิแกนด์มีศักยภาพในการนำไปใช้ทดสอบสารละลาย Fe^{3+} ไอออนได้

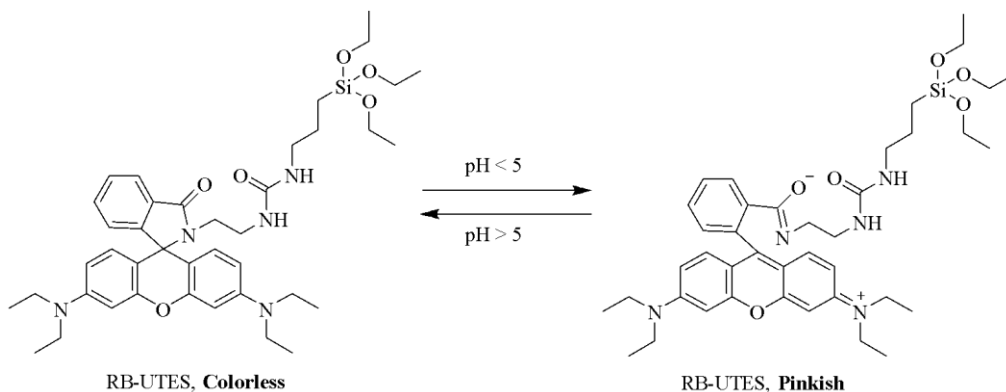
ผลการศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES ลิแกนด์อิสระ (free ligand) ด้วย UV-vis spectra ที่ 556 nm แสดงดังรูปที่ 3.5 พบว่าในสภาวะที่สารละลายมีค่า pH สูงกว่า 4.5 ไม่เกิดการเปลี่ยนสีของลิแกนด์ที่เนื่องจากจากอิทธิพลโปรตอนในสารละลาย ดังนั้นหากนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะและมีการเปลี่ยนสีของลิแกนด์แสดงว่าเกิดขึ้นเนื่องจากการเปิดวงของโครงสร้าง spiro-lactam โดยไอออนโลหะ (รูปที่ 3.6) ดังนั้นการทดสอบในขั้นต่อไปจึงทำในสภาวะที่ควบคุม pH ให้สูงกว่า 4.5



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงของ RB-UTES ลิแกนด์ในสารละลายแคโทไอออนชนิดต่างๆ เมื่อวิเคราะห์ด้วย UV-vis spectra และมองด้วยตาเปล่า

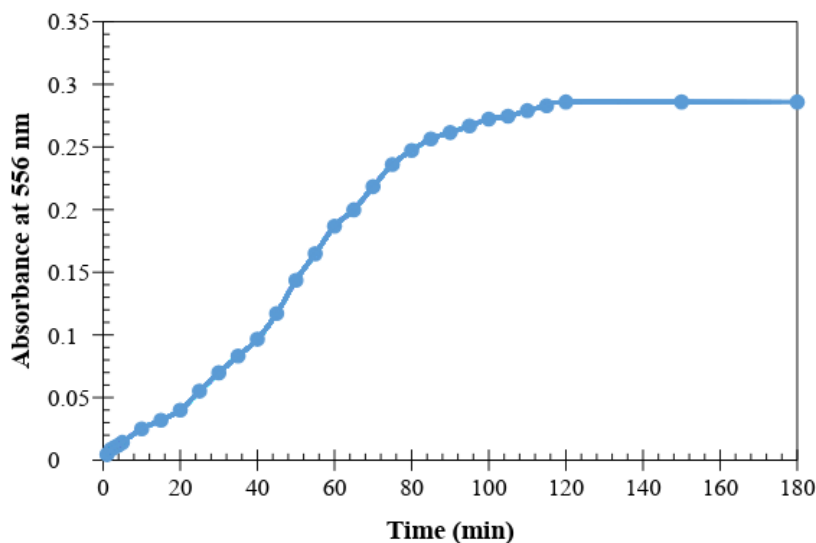


รูปที่ 3.5 Absorbance ของ RB-UTES ลิแกนด์อิสระในสารละลาย pH ต่างๆ เมื่อวิเคราะห์ด้วย UV-vis spectra



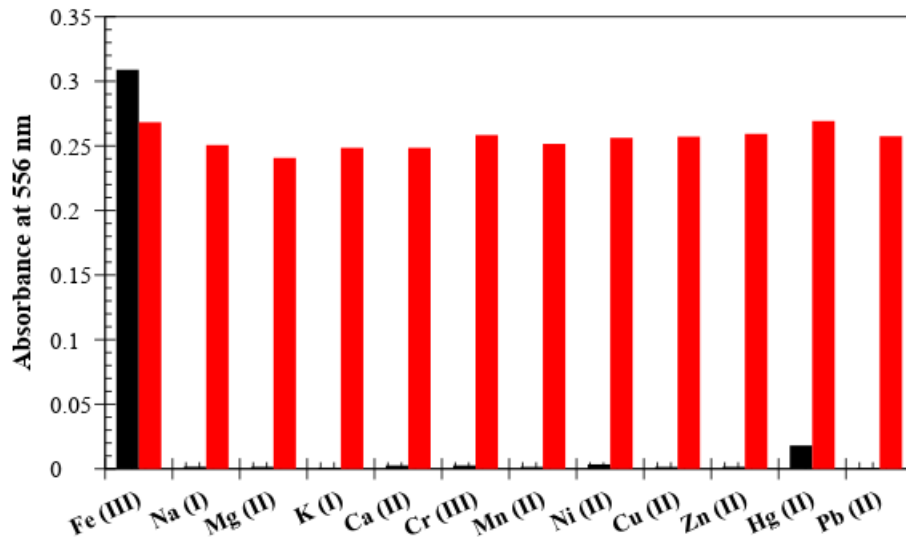
รูปที่ 3.6 อิทธิพลของ pH ที่มีต่อความจำเพาะในการตรวจวัดของ RB-UTES ลิแกนด์

ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่มีต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES ลิแกนด์ในสารละลาย Fe^{3+} ไอออน (10 equiv.), acetone:H₂O (95:5/ V:V) เมื่อวิเคราะห์ด้วย UV-vis spectra ที่ 556 nm ได้ผลแสดงดังรูปที่ 3.7 พบว่าความเข้มของสีของ RB-UTES- Fe^{3+} เข้าสู่สมดุลที่เวลา 120 นาที ดังนั้นการทดสอบในขั้นต่อไปจึงทำที่เวลาดังกล่าว



รูปที่ 3.7 อิทธิพลของเวลาต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES ลิแกนด์ในสารละลาย Fe^{3+} ไอออน

ผลการศึกษาอิทธิพลของไอออนโลหะต่างชนิดที่มีต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES ลิแกนด์ในสารละลาย Fe^{3+} ไอออน (10 equiv.), acetone:H₂O (95:5/ V:V) เมื่อวิเคราะห์ด้วย UV-vis spectra ที่ 556 nm ได้ผลแสดงดังรูปที่ 3.8 พบว่าไอออนชนิดเดียวที่มีผลเพียงเล็กน้อยต่อการเปลี่ยนแปลงของสีของ RB-UTES- Fe^{3+} คือ Hg^{3+} ไอออน (รูปที่ 3.8) แสดงให้เห็นว่าไอออนโลหะหนักทั่วไปไม่มีผลรบกวนต่อการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนของ RB-UTES ลิแกนด์



รูปที่ 3.8 อิทธิพลของไอออนโลหะต่างชนิดต่อการเปลี่ยนสีของ RB-UTES-Fe³⁺ complex

3.2 พิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์

3.2.1 การสังเคราะห์ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S)

นำลิแกนด์ RB-UTES มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ฟิล์มไฮบริดระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)-ซิลิกาที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยเทคนิคโซล-เจล สำหรับใช้เป็นพอลิเมอร์เซนเซอร์ ชนิดที่มีลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่ (polymer sensors bearing pendant ligands) โดยเตรียมสารละลายผสมระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) (PVOH), เตตระเอทิล ออร์โทซิลิเกต (TEOS) ในตัวทำละลาย DMSO (ตารางที่ 3.1) ปั่นกวนสารผสมด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ขึ้นรูปเป็นฟิล์มพร้อมๆ กับทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel) และเทคนิค solution casting ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S) ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy

ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ไฮบริดเซนเซอร์ โดยปรับตัวแปรต่างๆ ดังนี้

- ตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยา, อุณหภูมิ และเวลาของกระบวนการโซล-เจล ที่มีผลต่อองค์การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของฟิล์มเซนเซอร์
- ความเข้มข้นของลิแกนด์ และองค์การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลที่มีต่อประสิทธิภาพและสมบัติการเป็นพอลิเมอร์เซนเซอร์

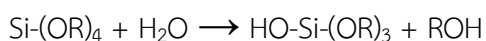
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมฟิล์ม PVOH

Sample code	PVOH (g)	DMSO (mL)	Sol-Gel solution (μL)			RB-UTES (g)
			TEOS:EtOH:Water (0.03:0.6:1)			
			TEOS	EtOH	Water	
PV	1.5	20	-	-	-	-
PV-1TE	1.5	20	15	300	500	-
PV-3TE	1.5	20	45	900	1500	-
PV-5TE	1.5	20	75	1500	2500	-
PV-3TE-S10	1.5	20	45	900	1500	0.10
PV-3TE-S15	1.5	20	45	900	1500	0.15
PV-3TE-S20	1.5	20	45	900	1500	0.20

3.2.2) การวิเคราะห์ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S)

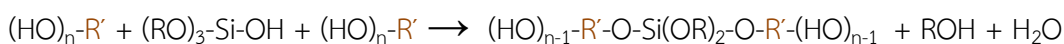
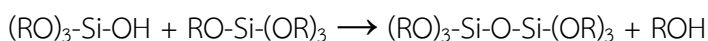
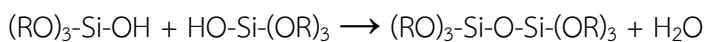
ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S) ที่มี RB-UTES ลิแกนด์ติดอยู่กับหมู่แทนที่ถูกเตรียมขึ้นพร้อมกับเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.9 FTIR-spectra จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างเคมีของฟิล์มไฮบริดเซนเซอร์แสดงดังรูปที่ 3.10 จาก FTIR-spectra ของ PV-TE-S พบพีกของหมู่ฟังก์ชัน C=O (1686 cm⁻¹) ที่แสดงว่า RB-UTES ลิแกนด์เกิดปฏิกิริยาเชื่อมติดกับสายโซ่โมเลกุลของพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) และพีกของหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si (1085 cm⁻¹) จากการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของไฮบริดพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยา sol-gel ดังนี้

Hydrolysis:

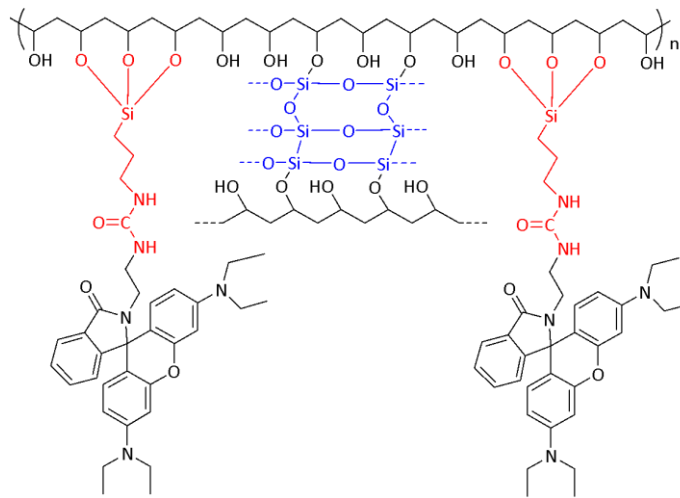


R = alkyl group

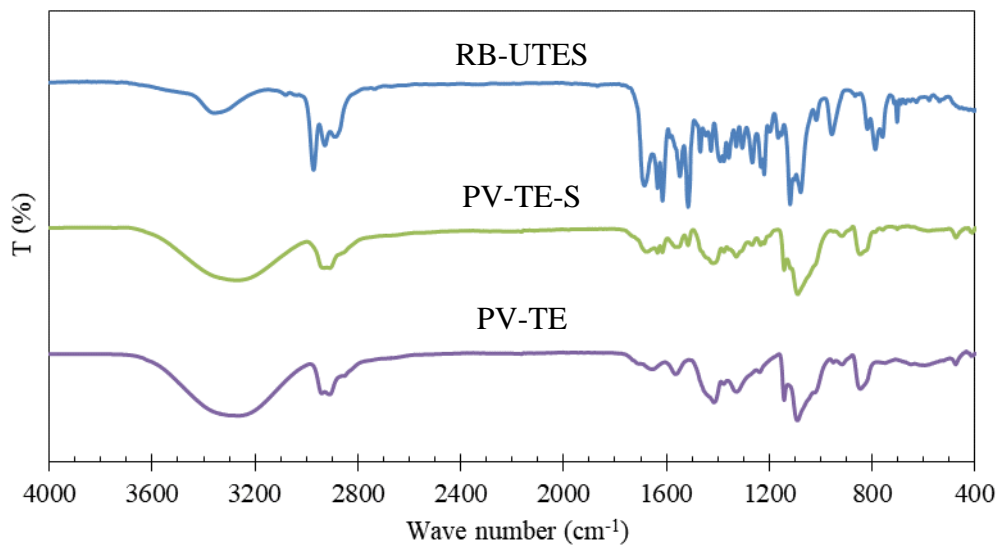
Polycondensation:



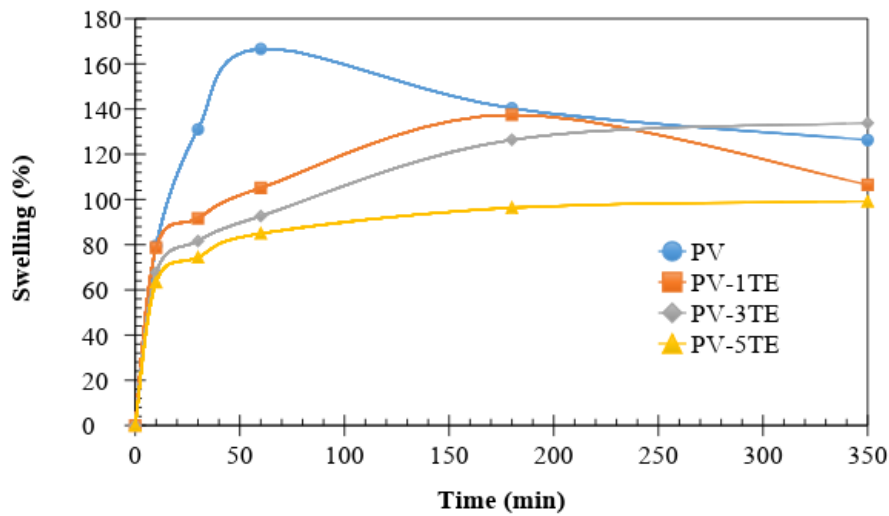
R' = PVOH backbone



รูปที่ 3.9 ปฏิกริยาที่ใช้เตรียมฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ (PV-TE-S)



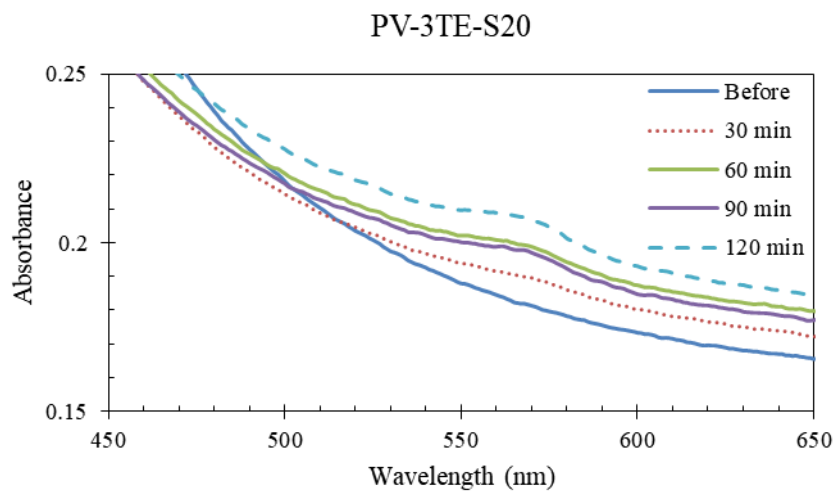
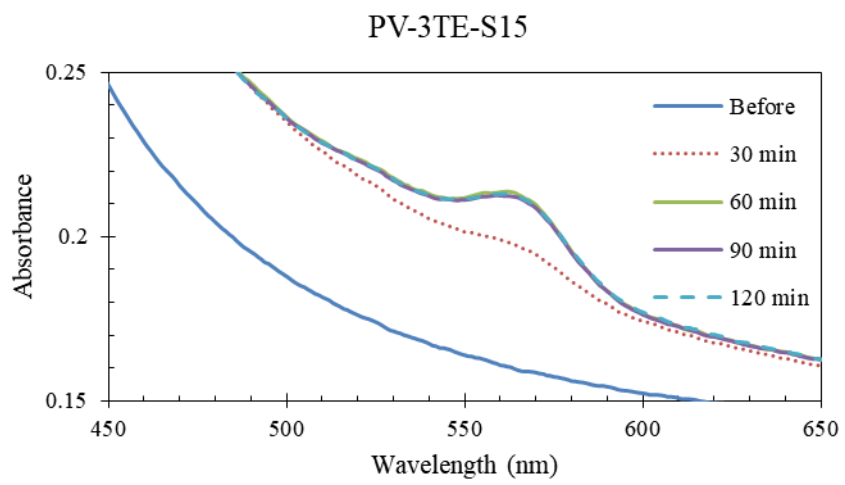
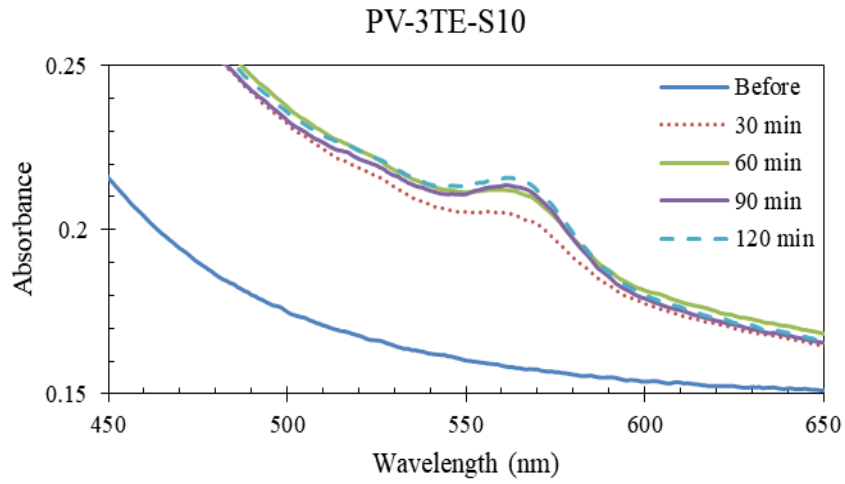
รูปที่ 3.10 FT-IR สเปกตรัมของสารตั้งต้น (RB-UTES) และผลิตภัณฑ์ (PV-TE, PV-TE-S) ในปฏิกริยาการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์



รูปที่ 3.11 พฤติกรรมการบวมตัวของฟิล์ม PVOH และ PV-TE-S

จากรูปที่ 3.11 แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PVOH ซึ่งไม่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมีการบวมตัวสูงสุดที่เวลาประมาณ 60 นาที จากนั้นน้ำหนักของฟิล์มค่อยๆ ลดลงเนื่องจากเกิดการละลายของฟิล์มบางส่วน ส่วนพฤติกรรมการบวมตัวของฟิล์ม PV-3TE และ PV-3TE ซึ่งไม่มีการสูญเสียน้ำหนักหลังการบวมตัวแสดงให้เห็นว่าเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเหมาะสมและส่งผลให้ฟิล์มคงสภาพไม่เกิดการละลาย หรือเสียสภาพเมื่อนำไปใช้งาน

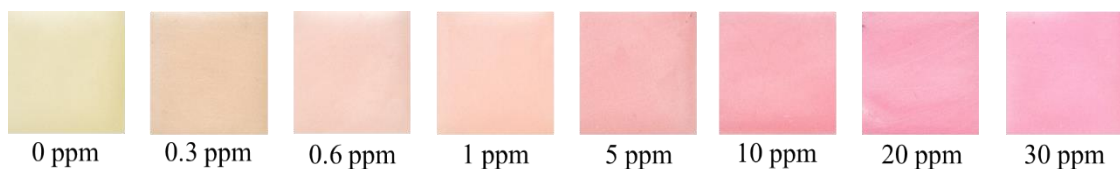
ผลจากการศึกษาประสิทธิภาพการเป็น chemosensor ของฟิล์ม PV-TE-S ที่เตรียมจากการใช้ TEOS เป็น precursor ของปฏิกิริยา sol-gel ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (PV-TE-S10, PV-TE-S15 และ PV-TE-S20) แสดงดังรูปที่ 3.12 โดยแช่ hybrid chemosensor ฟิล์มทั้งสามตัวอย่างลงในสารละลาย 0.3 ppm Fe^{3+} (aqueous solution) ด้วยช่วงเวลาที่แตกต่างกันและนำไปทดสอบการเปลี่ยนแปลงด้วยเทคนิค solid UV-vis spectroscopy พบว่าฟิล์ม PV-TE-S15 ให้สัญญาณตอบสนองต่อไอออนของเหล็กในสารละลาย 0.3 ppm ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายอย่างรวดเร็วและเข้าสู่สมดุลภายในเวลา 60 นาที



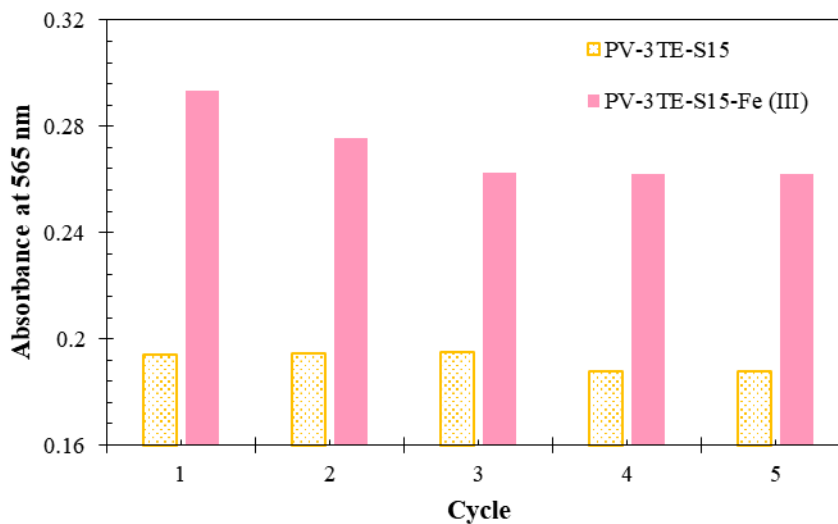
รูปที่ 3.12 Solid UV-vis absorption สเปกตรัมของฟิล์มพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์) ไฮบริดเซนเซอร์ที่เตรียมจากการใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นในปริมาณต่างกัน ทดสอบในสารละลาย 0.3 ppm Fe^{3+} (aqueous solution)

เมื่อนำตัวอย่างฟิล์ม PV-TE-S15 ไปทดสอบในสารละลายไอออนของเหล็กที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน (0.3, 0.6, 1, 5, 10, 20 และ 30 ppm) และสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าได้ผลแสดงดังรูปที่ 3.13 ซึ่งยืนยันว่า hybrid chemosensor ฟิล์ม มีสมบัติเป็น optical chemosensor ที่ตอบสนอง และมีศักยภาพในการใช้ตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในน้ำตัวอย่างได้

เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของฟิล์ม PV-TE-S15 โดยการชะด้วยเอทิลีนไดเอมีนและนำไปตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในน้ำซ้ำเป็นจำนวน 5 ครั้ง ได้ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.14 พบว่าหลังจากใช้ hybrid chemosensor ตรวจวัดซ้ำแต่ละครั้งฟิล์ม PV-TE-S15 ก็ยังคงให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ 565 nm ใกล้เคียงกับการใช้ครั้งแรก แสดงให้เห็นว่ามีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ตรวจวัดซ้ำได้ดี



รูปที่ 3.13 การเปลี่ยนแปลงของฟิล์ม PV-TE-S15 hybrid chemosensor เมื่อทดสอบกับสารละลาย Fe^{3+} ไอออน (aqueous solution) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน



รูปที่ 3.14 การเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสง (565 nm) ของ PV-TE-S15 hybrid chemosensor เมื่อทดสอบโดยนำมาใช้ตรวจวัด Fe^{3+} ไอออน (aqueous solution) จากนั้นชะด้วยเอทิลีนไดเอมีนและนำกลับมาซ้ำ 5 ครั้ง

งานวิจัยนี้ได้ทำการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลของโรดามีน บี ลิแกนด์ด้วยเอทิลีนไดเอมีนในตัวทำละลายเอทานอล จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อกับสารควบคู่ไซเลน (silane coupling agent) เพื่อสังเคราะห์อนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ (RB-UTES) ซึ่งสามารถยึดยึดโครงสร้างด้วยเทคนิค NMR spectroscopy ผลการทดสอบสมบัติการเป็นเซนเซอร์ทางเคมีเชิงแสง (colorimetric chemosensor) ของ RB-UTES ลิแกนด์ด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy และการมองเห็นด้วยตาเปล่า แสดงให้เห็นว่ามีความจำเพาะ (selectivity) ในการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออน เมื่อเปรียบเทียบกับไอออนชนิดอื่นๆ

จากนั้นนำ RB-UTES ลิแกนด์มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สามารถเตรียมวัสดุไฮบริดระหว่างพอลิ(ไวนิล แอลกอฮอล์)-ซิลิกาที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยกระบวนการโซล-เจล เพื่อนำไปใช้เป็น optical hybrid chemosensor ฟิล์ม และศึกษาความจำเพาะ (selectivity) ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักชนิดต่างๆ ได้แก่ Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ และ Na^+ ไอออน ด้วยตาเปล่าและด้วยเทคนิค UV-visible spectroscopy พบว่าไอออนโลหะชนิดอื่นไม่รบกวนการตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนของ hybrid chemosensor ฟิล์ม ฟิล์มมีศักยภาพในการใช้ตรวจวัด Fe^{3+} ไอออนในน้ำตัวอย่างได้โดยความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดด้วยตาเปล่าคือ 0.3 ppm และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยประสิทธิภาพในการตรวจวัดไม่เปลี่ยนแปลง

ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นถัดไป

สังเคราะห์อนุพันธ์ของโรดามีน บี ลิแกนด์ ที่มีโครงสร้างอื่นและนำมาทดสอบศักยภาพในการนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ต่อไป

รายงานสรุปการเงิน
เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 691848 สัญญาเลขที่ 130/2561
โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ “เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนักในน้ำที่เตรียมจากวัสดุไฮบริดระหว่างพอลิ(ไวนิลแอลกอฮอล์)/ซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล”

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัย ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค
รายงานช่วงวันที่ 1 ต.ค. 2560 ถึงวันที่ 30 ก.ย. 2561
ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ (หลังจากหักค่าธรรมเนียมอุดหนุนสถาบันแล้ว)

งวดที่ 1 (50%)	245,000 บาท
งวดที่ 2 (40%)	196,000 บาท
งวดที่ 3 (10%)	49,000 บาท
รวม	490,000 บาท

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงินคงเหลือ/เกิน
1. งบบุคลากร	-	-	-
2. งบดำเนินงาน			
2.1 ค่าใช้สอย	139,000	139,000	-
2.2 ค่าวัสดุ	189,600	189,600	-
2.3 ค่าตอบแทน	112,400	112,400	
3. ค่าธรรมเนียมอุดหนุนสถาบัน	49,000	49,000	-
รวม	490,000	490,000	-

(.....)

ผศ.ดร.ธนิดา ตระกูลสุจริตโชค
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม

- Catauro, M., Bollino, F., Papale, F., Gallicchio, M., Pacifico, S. (2015), "Influence of the polymer amount on bioactivity and biocompatibility of SiO₂/PEG hybrid materials synthesized by sol-gel technique", *Materials Science and Engineering C*, 48, 548–555.
- Ganesabaskaran, S., Kandasamy, K. (2015), "Chemosensors for Ions: A review of literature article", *Journal of Biosensors Journal*, 4, 42-48.
- Ge, F., Li, M.M., Ye, H., Zhao, B.X. (2012) "Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 366– 372.
- Ghosh, S., Manna, R., Dey, S. (2019) "Epoxy-based polymer incorporating 1 - naphthylamine and sebacic acid moieties: A selective fluorescent sensor for ferric ions", *Journal of Molecular Structure*, 1180, 406-410.
- Huang, D.J., Kang, Y.R., Wang, A.Q., Wang, W.B. (2013), "One-step in situ fabrication of a granular semi-IPN hydrogel for fast and efficient adsorption of Cu²⁺ ion", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 106, 51–59.
- Jiao, Y., Zhou, L., He, H., Yin, J., Gao, Q., Wei, J., Duan, C., Peng, X. (2018), "A novel rhodamine B-based "off-on" fluorescent sensor for selective recognition of copper (II) ions", *Talanta*, 184, 143-148.
- Kaoutit, H.E., Estévez P., Ibeas, S., García, F.C., Serna, F., Benabdelouahab, F.B., García, J.M. (2013), "Chromogenic and fluorogenic detection of cations in aqueous media by means of an acrylic polymer chemosensor with pendant Rhodamine-based dyes", *Journal of Dyes and Pigments*, 96, 414-423.
- Kilic, H., Bozkurt, E. (2018), "A rhodamine-based novel turn on trivalent ions sensor", *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 363, 23–30.
- Kim, H.N., Guo, Z., Zhu, W., Yoon, J., Tian, H. (2011), "Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors", *Journal of Chemical Society Reviews*, 40, 79-93.
- Li, Y., Qiu, T., Xu, X. (2013), "Preparation of lead-ion imprinted crosslinked electrospun nanofiber mats and application in lead ions removal from aqueous solutions", *European Polymer Journal*, 49, 1487–1494.
- Liu, L., Yang, Z. (2018), "A rhodamine and chromone based turn-on fluorescent probe (RC1) for Zn(II) in aqueous solutions and its application", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 558-563.

- Máñez, R.M., Sancenón, F. (2003), "Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions", 103(11), 4419–4476.
- Manjunath, R., Kannan, P. (2018), "Highly selective rhodamine-based fluorescence turn-on chemosensor for Al³⁺ ion", *Optical Materials*, 79, 38-44.
- Min, K.S., Manivannan, R., Son, Y.A. (2018), "Rhodamine-fluorene based dual channel probe for the detection of Hg²⁺ ions and its application in digital printing", *Sensors and Actuators B*, 261, 545–552.
- Murugan, A.S., Vidhyalakshmi, N., Ramesh, U., Annaraj, J. (2018), "In vivo bio-imaging studies of highly selective, sensitive rhodamine based fluorescent chemosensor for the detection of Cu²⁺/Fe²⁺ ions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 22-29.
- Ozay, H., Ozay, O. (2013), "Rhodamine based reusable and colorimetric naked-eye hydrogel sensors for Fe³⁺ ion", *Chemical Engineering Journal*, 232, 364–371.
- Quang, D.T., Wu, J.S., Luyen, N.D., Duong, T., Dan, N.D., Bao, N.C., Quy, P.T. (2011), "Rhodamine-derived Schiff base for the selective determination of mercuric ions in water media". *Journal of Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78, 753-756.
- Sahana, S., Mishra, G., Sivakumar, S., Bharadwaj, P.K. (2018), "Rhodamine-cyclohexane diamine based turn-on fluorescence chemosensor for Cr³⁺: Photophysical & confocal cell imaging studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 351, 42-49.
- Shi, D., Yan, F., Wang, M., Zou, Y., Zheng, T., Zhou, X., Chen, L. (2015), "Rhodamine derivative functionalized chitosan as efficient sensor and adsorbent for mercury(II) detection and removal", *Journal of Materials Research Bulletin*, 70, 958-964.
- Wang, H., Kang, T., Wang, X., Feng, L. (2018), "Design and synthesis of a novel tripod rhodamine derivative for trivalent metal ions detection", *Sensors and Actuators B*, 264, 391–397.
- Wang, Y., Wu, H., Luo, J., Liu, X. (2012), "Synthesis of an amphiphilic copolymer bearing rhodamine moieties and its self-assembly into micelles as chemosensors for Fe³⁺ in aqueous solution", *Reactive & Functional Polymers*, 72, 169–175.
- Yu, Y., Cheng, X., Liu, H., Gu, S., Jiang, Z., Huang, H., Lian, J. (2015). "Highly sensitive fluorescent polyamide for detection of Hg²⁺, Hg⁺, Fe³⁺, and Fe²⁺ ions. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 53, 615-621.

Zhang, E., Ju, P., Li, Q., Hou, X., Yang, H., Yang, X., Zou, Y., Zhang, Y. (2018), "A novel rhodamine 6G-based fluorescent and colorimetric probe for Bi³⁺: Synthesis, selectivity, sensitivity and potential applications", *Sensors and Actuators B*, 260, 204–212.

คณะผู้วิจัย

1) หัวหน้าโครงการ

1.1) ชื่อ-สกุล นาง ธนิตา ตระกูลสุจริตโชค

1.2) หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ถนนลงหาด
ต.แสนสุข อ.เมือง ชลบุรี 20131

2) ผู้ร่วมโครงการวิจัย

2.1) ชื่อ-สกุล นางสาว จอมใจ สุกใส

2.2) หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
ถนนลงหาดบางแสน ต.แสนสุข อ.เมือง
จ.ชลบุรี 20131