

การพัฒนาแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม

Development of a paper test strip for detection of copper ions in drinking water

ทัตชา เสนนอก

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2566
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม

ทัตชา เสนนอก

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม Development of a Paper Test Strip for Detection of Copper Ions in Drinking Water
ชื่อ-นามสกุล	นางสาวทัดชา เสนนอก
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ศิริวรรณ ตี๋ภู, ประ.ด.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์กนกกร เวชกรณ์, ประ.ด.
ปีการศึกษา	2566

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์จตุรนต์ บุนนชัย, ประ.ด.)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์สมพงษ์ แสนเสนยา, ประ.ด.)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์กนกกร เวชกรณ์, ประ.ด.)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ศิริวรรณ ตี๋ภู, ประ.ด.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ประ.ด.)

วันที่ 8 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2565

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม
ชื่อ - นามสกุล	นางสาวทัตชา เสนนอก
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ศิริวรรณ ตั้ว, ประ.ด.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์กนกกร เวชกรณ, ประ.ด.
ปีการศึกษา	2566

บทคัดย่อ

ทองแดงเป็นโลหะหนักที่มีบทบาทสำคัญในกระบวนการชีวเคมีที่หลากหลาย แต่อย่างไรก็ตาม หากร่างกายได้รับไอออนทองแดงในปริมาณมาก จะเป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาแถบกระดาษที่ปรับปรุงผิวหน้าด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม การตรวจวัดอาศัยปฏิกิริยาเฉพาะระหว่างไอออนทองแดงกับอนุพันธ์โรดามีน บี เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีชมพู ตรวจวัดความเข้มสีโดยใช้สมาร์ตโฟน

ขั้นแรกสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติของอนุภาคนาโนซิลิกาและอนุพันธ์โรดามีน บี จากนั้นศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมและประสิทธิภาพของแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง สุดท้ายนำแถบกระดาษที่พัฒนาขึ้นไปตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม

ผลการทดลองพบว่าแถบกระดาษที่พัฒนาขึ้นมีความเที่ยง ความถูกต้อง และความจำเพาะเจาะจงสูง ความเข้มสีเพิ่มขึ้นตรงตามความเข้มข้นของทองแดงในช่วงความเข้มข้นจาก 1 ถึง 17 มิลลิกรัมต่อลิตร มีขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณเท่ากับ 2.6 มิลลิกรัมต่อลิตร มีร้อยละการได้กลับคืนในช่วงร้อยละ 96 ถึง 104 เวลาในการวิเคราะห์ 3 นาที ขึ้นต่อนำแถบกระดาษที่พัฒนาขึ้นไปตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม ผลการวิเคราะห์ที่ได้สอดคล้องกับวิธีมาตรฐาน แถบกระดาษที่พัฒนาขึ้นสามารถนำไปใช้ในการตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม ซึ่งง่ายต่อการใช้งาน และราคาถูก

คำสำคัญ: ทองแดง แถบกระดาษ อนุภาคนาโนซิลิกา อนุพันธ์โรดามีน บี น้ำดื่ม

Thesis Title	Development of a Paper Test Strip for Detection of Copper Ions in Drinking Water
Name – Surname	Miss Tadcha Sannok
Program	Applied Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Siriwan Teepoo, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Kanokorn Wechakorn, Ph.D.
Academic Year	2023

ABSTRACT

Copper is a heavy metal that plays an important role in a variety of biochemical processes. However, excessive intake of copper ions is deleterious to human health. Therefore, this research aimed to develop an immobilized silica nanoparticles paper test strip for the detection of copper ions in drinking water. The detection was achieved via the reaction between copper ions and rhodamine B derivatives resulting in pink complex production. The color intensity was detected with a smartphone.

Firstly, silica nanoparticles and rhodamine B derivatives were synthesized and characterized. Then, optimal conditions and performance of the paper test strip were studied for the detection of copper ions. Finally, a developed paper test was applied to detect copper ions in drinking water.

The results were found that the developed paper test strip provided high precision, accuracy and selectivity. Color intensity increased with copper ion concentrations in the range of 1–17 mg/L. The quantitative detection limit was 2.6 mg/L. The percentage of recovery was in the range of 96 - 104 %. The analysis time was 3 min. In the next step, the developed paper test strip was used to detect copper ions in drinking water. The results of the analysis were consistent with the standard method. The developed paper test strip was successfully applied for the detection of copper ions in drinking water with a simple to use and low cost process.

Keywords: copper, paper test strip, silica nanoparticle, rhodamine B derivative, drinking water

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องด้วยได้รับความเมตตา ความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริวรรณ ตี๋ภู ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ได้กรุณาเสียสละเวลาให้คำปรึกษา ให้คำแนะนำและข้อคิดต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ และแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ และติดตามความก้าวหน้าในการทำงานวิจัยอย่างใกล้ชิดตลอดมาจนกระทั่งวิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กนกพร เวชกรณ์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ ดร. จงดี บุณชัย ประธานคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. สมพงษ์ แสนเสนยา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาเสียสละเวลาให้คำปรึกษา และคำแนะนำตลอดการทำวิจัย ตลอดจนให้ความช่วยเหลือและแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการแยก และวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัยจนประสบความสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และพี่น้อง เพื่อน เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติงาน ภาควิชาเคมี นักศึกษาปริญญาโท และปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่าน ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจ หากในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ทางผู้วิจัยต้องขออภัยมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ทัตชา เสนนอก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	3
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	4
กิตติกรรมประกาศ.....	5
สารบัญ.....	6
สารบัญตาราง.....	8
สารบัญรูปภาพ.....	9
บทที่ 1 บทนำ.....	11
1.1 ที่มา และความสำคัญของปัญหา.....	11
1.2 วัตถุประสงค์.....	12
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	12
1.4 กรอบแนวคิดในงานวิจัย.....	14
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	16
บทที่ 2 วรรณกรรมหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
2.1 ทองแดง.....	17
2.2 ความเป็นพิษ.....	20
2.3 วิธีวิเคราะห์ทั่วไป.....	21
2.4 เทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี.....	27
2.5 การตรวจวัดแบบกระดาษ.....	31
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	33
3.1 สารเคมี.....	33
3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์.....	33
3.3 วิธีการทดลอง.....	35
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	45
4.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง.....	45
4.2 การอ่านค่าความเข้มสีบนแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชันสำหรับสมาร์ทโฟน.....	46
4.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของซิลิกาด้วยวิธีสโตเบอร์ (Stöber method)	47
4.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี.....	48

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.5 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัด ของแถบกระดาษ.....	52
4.6 ผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดงด้วยแถบ กระดาษ.....	55
4.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของแถบกระดาษในการตรวจวัดปริมาณไอออน ทองแดง.....	59
4.8 ผลการศึกษาความเสถียร.....	66
4.9 ผลการวิเคราะห์หาไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม.....	69
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	70
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	70
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	71
บรรณานุกรม.....	72
ภาคผนวก.....	80
ประวัติผู้เขียน.....	91



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ค่าเฉลี่ยการปล่อยทองแดงสู่ชั้นบรรยากาศทั่วโลกจากแหล่งที่มาตาม ธรรมชาติ.....	17
ตารางที่ 2.2 ค่ากำหนดปริมาณสารอาหารที่แนะนำ.....	19
ตารางที่ 3.1 สรุปการศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณ ตรวจวัดของแถบกระดาษและสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบ กระดาษ.....	41
ตารางที่ 4.1 ค่า chemical shift ของโปรตอนและคาร์บอน NMR ในคลอโรฟอร์ม-ดี ที่ 500 และ 125 เมกะเฮิรตซ์.....	51
ตารางที่ 4.2 สรุปการศึกษาสถานะที่เหมาะสมสำหรับตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณ ตรวจวัดของแถบกระดาษและสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบ กระดาษ.....	58
ตารางที่ 4.3 ผลการศึกษาการทำซ้ำของแถบกระดาษในการวิเคราะห์สารละลายไอออน ทองแดง.....	59
ตารางที่ 4.4 ผลการศึกษาการทวนซ้ำของแถบกระดาษในการวิเคราะห์สารละลายไอออน ทองแดง.....	60
ตารางที่ 4.5 ผลการศึกษาความแม่นยำของแถบกระดาษ.....	62
ตารางที่ 4.6 ผลการศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบของแถบกระดาษตรวจวัดในการตรวจวัด ไอออนทองแดง.....	64
ตารางที่ 4.7 ผลการศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณของแถบกระดาษตรวจวัดใน การตรวจวัดไอออนทองแดง.....	65
ตารางที่ 4.8 ผลการศึกษาความเสถียรของสารเคมีที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง....	66
ตารางที่ 4.9 ผลการศึกษาอายุของแถบกระดาษที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง.....	68
ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์หาไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม ด้วยอุปกรณ์แถบกระดาษ ตรวจวัดที่พัฒนาขึ้นและเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน.....	69

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการตรวจวัดทองแดง ด้วยอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษโดยใช้สมาร์ทโฟน ประกอบด้วย ก) ขั้นตอนการสร้างแถบกระดาษ ข) ขั้นตอนการตรวจวัด และ ค) ขั้นตอนการประมวลผล.....	15
รูปที่ 2.1 การตรวจวัดหาไอออนทองแดงด้วยขั้วไฟฟ้าทำงานที่ปรับปรุงผิวหน้าด้วยเปลือกส้มโอเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสโวลแทมเมทรี.....	22
รูปที่ 2.2 การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์โดยการอาศัย rhodamine B semicarbazide 3.....	23
รูปที่ 2.3 หลักการการตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์โดยการอาศัย resofurin.....	23
รูปที่ 2.4 การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectrometry ร่วมกับเทคนิค solid phase extraction.....	25
รูปที่ 2.5 การตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้เทคนิคการวัดค่าการปลดปล่อยอะตอมด้วยการกระตุ้นพลาสมา ร่วมกับเทคนิค solid phase microextraction.....	26
รูปที่ 2.6 การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิคทางสีกาอาศัยอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษ..	27
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของโรดามีน บี.....	28
รูปที่ 2.8 การเหนี่ยวนำของไอออนทองแดง ที่ทำให้เกิดกลไกการเปิดปิดวงแหวนในอนุพันธ์โรดามีน บี.....	28
รูปที่ 2.9 เซนเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน 6 จี.....	29
รูปที่ 2.10 วิธีตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน Rh1 และ Rh2.....	30
รูปที่ 2.11 วิธีตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน บี แบบใหม่.....	31
รูปที่ 2.12 การตรวจวัดแลคเตส กลูโคส และกลูตาเมตโดยอุปกรณ์ตรวจวัดของไหลจุลภาคแบบกระดาษที่ปรับปรุงผิวหน้าของกระดาษด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา.....	32
รูปที่ 3.1 การสร้างแถบกระดาษ สำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง.....	35
รูปที่ 3.2 กล่องสำหรับใส่แถบกระดาษเพื่อถ่ายภาพ.....	36
รูปที่ 3.3 การอ่านค่าความเข้มสีบนแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชัน.....	37
รูปที่ 4.1 แถบกระดาษทดสอบ.....	45
รูปที่ 4.2 กล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพ.....	46

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.3 ค่าความเข้มสีของ R G และ B ของสารผลิตภัณฑ์ในการวิเคราะห์ไอออน ทองแดง.....	47
รูปที่ 4.4 ลักษณะขนาดอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ กำลังขยาย 100,000 เท่า (ก) ขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิโวลิกซ์ชั้นที่กำลังขยาย 50,000 เท่า (ข) และวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (ค).....	48
รูปที่ 4.5 (ก) สเปกตรัมของโปรตอน NMR (ข) สเปกตรัมของคาร์บอน NMR.....	49
รูปที่ 4.6 โครงสร้างของอนุพันธ์โรดามีนที่สังเคราะห์ได้.....	50
รูปที่ 4.7 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา.....	52
รูปที่ 4.8 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา.....	53
รูปที่ 4.9 ผลการศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา.....	54
รูปที่ 4.10 ผลการศึกษาปริมาณของสารเคมีบริเวณตรวจวัด.....	55
รูปที่ 4.11 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี.....	56
รูปที่ 4.12 ผลการศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา.....	57
รูปที่ 4.13 ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา.....	58
รูปที่ 4.14 ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง.....	61
รูปที่ 4.15 ผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของแถบกระดาดตรวจวัด.....	65
รูปที่ 4.16 ผลการศึกษาความเสถียรของสารเคมีที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง.....	67
รูปที่ 4.17 ผลการศึกษาอายุของแถบกระดาดที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง.....	68

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มา และความสำคัญของปัญหา

ทองแดง (copper : Cu) มีบทบาทสำคัญในกระบวนการทางชีวเคมีที่หลากหลาย และเป็นโลหะหนักที่พบมากเป็นอันดับสามรองจากเหล็กและสังกะสี ซึ่งมีบทบาทที่สำคัญเกี่ยวข้องกับกระบวนการทางสรีระวิทยาพื้นฐานในสิ่งมีชีวิต เช่น สัตว์ พืช และมนุษย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งทองแดงเป็นองค์ประกอบที่สำคัญอย่างมากต่อร่างกายของมนุษย์ เช่น การสร้างกระดูก การทำงานของเม็ดเลือด การป้องกันโรคหัวใจและหลอดเลือด และการพัฒนาเนื้อเยื่อเกี่ยวพัน [1-4] แม้ว่าทองแดงจะมีบทบาทที่สำคัญแต่เนื่องจากทองแดงถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายจึงทำให้เป็นสารก่อมลพิษในสิ่งแวดล้อม [5] แต่หากร่างกายได้รับทองแดงในปริมาณที่ไม่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะสมดุลของเซลล์ทำให้เกิดโรคที่ร้ายแรงกับระบบประสาท เช่น โรคอัลไซเมอร์ โรควิลสันหรือโรคทองแดงคั่งในร่างกาย โรคความดันโลหิตสูง โรคหลอดเลือดหัวใจ และโรคเส้นเลือดอุดตัน และถ้าได้รับทองแดงจำนวนมากในระยะเวลายาวนาน อาจทำให้ระบบทางเดินอาหาร ตับและไต ถูกทำลายได้ [6-9] แหล่งที่มาของทองแดง จะมาจากธรรมชาติที่พบได้ในดิน หิน และแร่ และทองแดงที่มาจากกิจกรรมของมนุษย์ส่วนใหญ่มาจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมผลิตเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมผลิตเครื่องครัว อุตสาหกรรมยานยนต์ และอุตสาหกรรมผลิตกระป๋องบรรจุภัณฑ์ เป็นต้น [10-12] จากการนำทองแดงมาใช้ในกิจกรรมต่าง ๆ ในชีวิตประจำวัน จึงทำให้ทองแดงมีโอกาสน่าจะปนเปื้อนในอาหารและน้ำได้ การปนเปื้อนไอออนทองแดงในน้ำดื่มเกิดจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น แหล่งน้ำดิบมีการปนเปื้อนของไอออนทองแดง หรืออาจเกิดได้จากกระบวนการผลิตน้ำดื่มและบรรจุภัณฑ์ที่บรรจุด้วยเหตุนี้ ทำให้องค์การอนามัยโลกได้กำหนดให้มีปริมาณไอออนทองแดงสูงสุดในน้ำดื่มได้ไม่เกิน 2 มิลลิกรัมต่อลิตร [13] ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง

วิธีทั่วไปที่นิยมนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง ได้แก่ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical) [14,15] เทคนิคฟลูออเรสเซนส์ (fluorescence) [16,17] เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรี (atomic absorption spectrophotometry: AAS) [18,19] เทคนิคอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา ออปติคอล อิมิสชัน สเปกโตรเมตรี [20] เทคนิคอินดักทีฟ คัปเปิลพลาสมาแมสสเปกโตรเมตรี (inductively coupled plasma mass spectroscopy: ICP-MS) [21] และการตรวจวัดทางสี (colorimetric sensor) [22] เป็นต้น แต่วิธีที่กล่าวมาข้างต้นมีข้อจำกัดคือ เครื่องมือมี

ราคาสูง ผู้วิเคราะห์จะต้องมีทักษะและความชำนาญในการใช้เครื่องมือ ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน มีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่สูง และต้องส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการเท่านั้น

ในปัจจุบันเทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี (chemical sensor) เป็นที่นิยมนำมาใช้สำหรับการตรวจวัดโลหะ [23-26] เป็นเทคนิคตรวจวัดโลหะโดยอาศัยการจับกันระหว่างโมเลกุลของไอโอโนฟอร์ (chromoionophores) กับ ไอออนบวกของโลหะอย่างจำเพาะเจาะจง ผลจากการจับกันทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้า หรือ เปลี่ยนแปลงทางแสง และจะตรวจวัดปริมาณโลหะได้จากการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจง เป็นวิธีที่ง่าย ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำ มีความไววิเคราะห์สูง และให้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว [27-29] สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้เทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี ส่วนใหญ่ใช้อนุพันธ์โรดามีน (rhodamine derivative) เป็นไอโอโนฟอร์จับกับไอออนทองแดง [30,31] อนุพันธ์โรดามีนมีสองรูปแบบในการทำงานเมื่อวงแหวนปิด (turn-off) จะไม่มีสีและไม่เกิดการเรืองแสง (fluorescence) แต่ในขณะที่รูปแบบวงสไปโรแลคแทมเปิด (spirolactam ring) (turn-on) จะมีสีชมพูและเกิดการเรืองแสง จึงทำให้มีการพัฒนาอนุพันธ์โรดามีนเป็นเซนเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงที่ทำงานในรูปแบบสวิตช์ “เปิด-ปิด” (off-on) [32,33] ข้อดีของอนุพันธ์โรดามีน คือมีสมบัติทางแสงที่มีความเสถียรสูง มีค่าผลผลิตควอนตัมทางฟลูออเรสเซนซ์สูง (fluorescence quantum yield) และมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดแสงสูง (extinction coefficient) [34,35]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมีโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน บี (rhodamine B derivative) จากนั้นนำอนุพันธ์โรดามีน บี ไปปรับปรุงผิวหน้าของแถบกระดาษ (paper strip) ที่ตรึงด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา (silica nanoparticles) และใช้สมาร์ทโฟน (smartphone) เป็นตัวตรวจวัด (detector) เพื่อตรวจหาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อสร้างแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง
- 1.2.2 เพื่อตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม

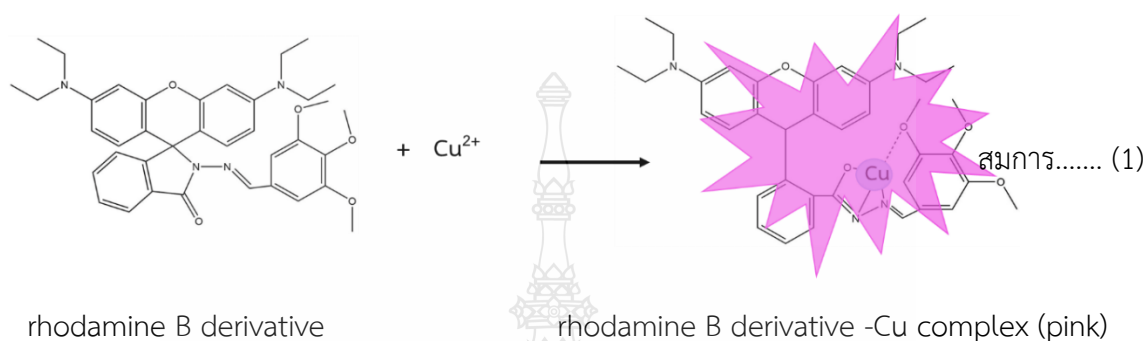
1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง
 - 1.3.1.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษ
 - 1.3.1.2 ออกแบบและสร้างกล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพ
- 1.3.2 สังเคราะห์และตรวจสอบลักษณะของอนุภาคนาโนซิลิกา

- 1.3.3 สังเคราะห์และตรวจสอบลักษณะของอนุพันธ์โรดามีน บี
- 1.3.4 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนแถบกระดาษ
 - 1.3.4.1 ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา
 - 1.3.4.2 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา
 - 1.3.4.3 ศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา
- 1.3.5 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของแถบกระดาษสำหรับวิเคราะห์หาไอออนทองแดง
 - 1.3.5.1 ศึกษาปริมาตรของสารเคมีบริเวณตรวจวัด
 - 1.3.5.2 ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี
 - 1.3.5.3 ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา
 - 1.3.5.4 ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา
- 1.3.6 ศึกษาประสิทธิภาพของแถบกระดาษ
 - 1.3.6.1 ความเที่ยงตรง (precision)
 - 1.3.6.2 ช่วงความเป็นเส้นตรง (linear range)
 - 1.3.6.3 ความแม่นยำ (accuracy)
 - 1.3.6.4 ขีดจำกัดในการตรวจพบ (detection limit)
 - 1.3.6.5 ขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ (limit of quantitative)
 - 1.3.6.6 ความจำเพาะเจาะจง (selectivity)
 - 1.3.6.7 ศึกษาความเสถียรของแถบกระดาษ
 - 1) ความเสถียรของสารเคมี
 - 2) อายุการเก็บรักษาของแถบกระดาษ
- 1.3.7 การวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่มด้วยแถบกระดาษและเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีวิธี in-house method TE-CH-126 based on standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA, WEF, 23rd edition 2017, part 3030E by ICP-MS

1.4 กรอบแนวคิดในการวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะพัฒนาแถบกระดาษ สำหรับการตรวจหาปริมาณไอออนทองแดง ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะระหว่างไอออนทองแดงกับสารสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารเชิงซ้อนสีชมพู ดังสมการที่ 1



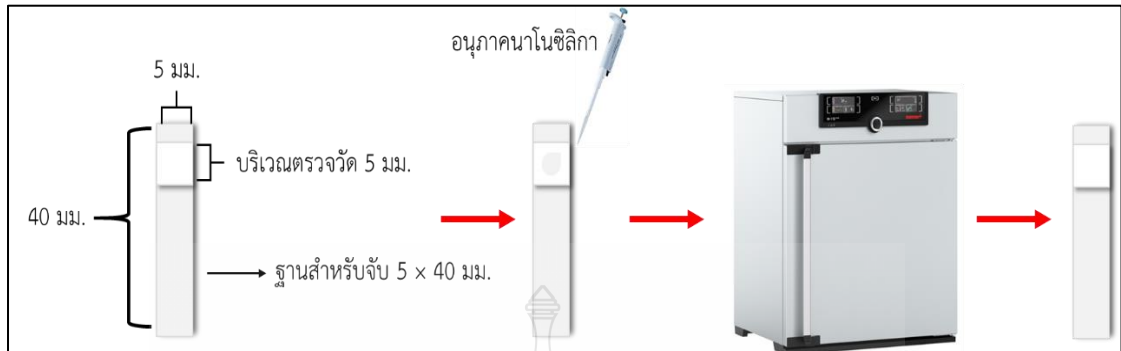
จากนั้นใช้หลักการการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวมาสร้างแถบกระดาษ โดยมีแนวคิดดังรูปที่ 1.1 ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนแรกสร้างแถบกระดาษ (รูปที่ 1.1ก) ประกอบด้วยบริเวณตรวจวัด ขนาด 5×5 มิลลิเมตร โดยใช้กระดาษโครมาโทกราฟี และบริเวณฐานสำหรับจับ ขนาด 5×40 มิลลิเมตร สร้างจากกระดาษวาดรูปชนิดร้อยปอนด์แบบหยาบ จากนั้นปรับปรุงผิวหน้าของกระดาษโครมาโทกราฟีด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา

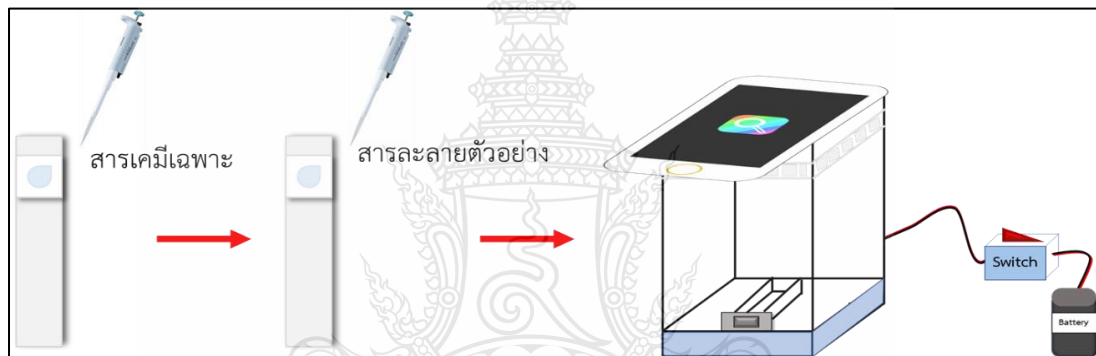
ขั้นที่สองขั้นตอนการตรวจวัด (รูปที่ 1.1ข) หยดสารสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี และหยดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดงหรือสารละลายตัวอย่างลงบนบริเวณตรวจวัด ทั้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา จากนั้นนำแถบกระดาษไปถ่ายภาพในกล่องที่บดแสงด้วยสมาร์ทโฟน

ขั้นที่สามขั้นตอนการประมวลผล (รูปที่ 1.1ค) อ่านค่าความเข้มสีโดยใช้แอปพลิเคชัน Color Picker ได้จากฟังก์ชัน R G B (red-green-blue) นำค่าความเข้มสีที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มสีของสารละลายมาตรฐานทองแดงกับความเข้มสี เพื่อนำไปหาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่าง

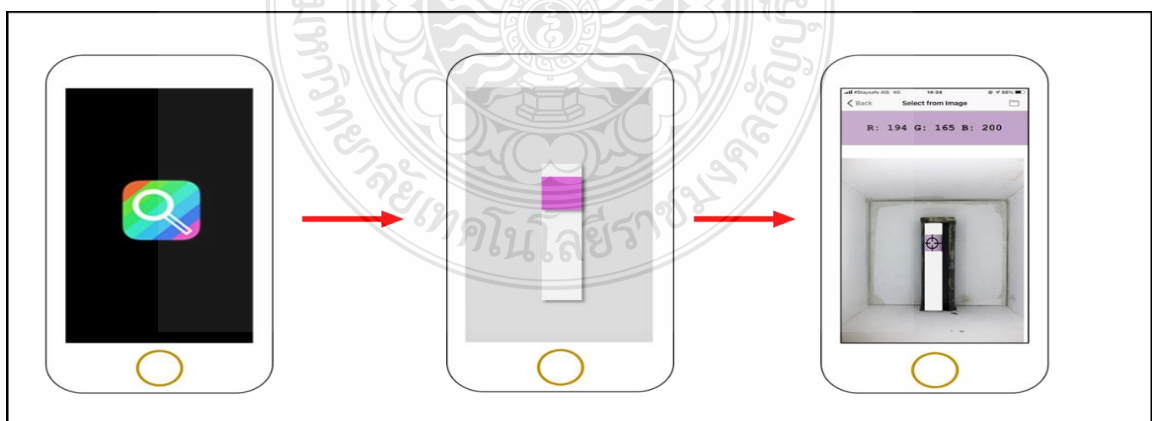
ก) ขั้นตอนการสร้างอุปกรณ์ทดสอบแบบกระดาษ



ข) ขั้นตอนการตรวจวัด



ค) ขั้นตอนการประมวลผล



รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการตรวจวัดทองแดง ด้วยอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษโดยใช้สมาร์ทโฟนประกอบ
ด้วย ก) ขั้นตอนการสร้างแถบกระดาษ ข) ขั้นตอนการตรวจวัด และ ค) ขั้นตอนการประมวลผล

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้แถบกระดาษที่มีความไววิเคราะห์และความจำเพาะต่อการตรวจวัดไอออนทองแดง

1.5.2 ได้ทราบปริมาณของไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม



บทที่ 2

วรรณกรรมหรืองานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทองแดง

ทองแดง สัญลักษณ์ทางเคมีคือ Cu เป็นโลหะทรานซิชันที่มีความเสถียร ความหนาแน่น จุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งมีเลขอะตอมเท่ากับ 29 มวลอะตอมเท่ากับ 63 เป็นโลหะที่พบได้ตามธรรมชาติ ทั้งในดิน หิน น้ำและอากาศ อาจอยู่ในรูปธาตุอิสระหรือสารประกอบ เช่น คิวปริัสออกไซด์ (cuprous oxide ; Cu_2O) คาลโคไซต์ (chalcocite; Cu_2S) คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต (CuSO_4) และแร่ คาลโคไพไรต์ (chalcopyrite ; CuFeS_2) [36] ทองแดงมีสมบัติที่เหนียว นุ่ม อ่อน นำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี จึงเป็นที่นิยมนำมาใช้ในงานในเชิงพาณิชย์ที่หลากหลาย เช่น สายไฟ ท่อ วาล์ว ข้อต่อ เหมรัญ ภาชนะปรุงอาหาร และวัสดุก่อสร้าง มีอยู่ในอาวูธุทโธปกรณ์เป็นโลหะผสมและสารเคลือบ [37] สารประกอบทองแดงถูกนำมาใช้เป็นวัตถุเจือปนอาหาร เช่น สารอาหาร และสารแต่งสี [38] สามารถนำมาเพิ่มลงในอาหารสัตว์และปุ๋ยเป็นสารอาหารเพื่อช่วยในการเจริญเติบโตของสัตว์และพืช [39,40] อีกทั้งสารประกอบทองแดงยังถูกนำมาใช้เป็นยากำจัดศัตรูพืช ยาฆ่าเชื้อรา เป็นต้น [41,42]

2.1.1 ด้านสิ่งแวดล้อม (environments)

2.1.1.1 การปนเปื้อนทองแดงในอากาศ (air)

ทองแดงถูกปล่อยออกมาในอากาศมีแหล่งที่มาจากธรรมชาติและจากมนุษย์ โดยทองแดงเป็นส่วนประกอบของเปลือกโลก เปลือกโลกจึงเป็นแหล่งที่มาหลักของทองแดงตามธรรมชาติ ซึ่งแหล่งทองแดงตามธรรมชาติอื่น ๆ ที่ปล่อยออกสู่อากาศเฉลี่ยประมาณ $1.3\text{--}38.8 \times 10^6$ กิโลกรัมต่อปี แสดงดังตารางที่ 2.1 [43]

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าเฉลี่ยการปล่อยทองแดงสู่ชั้นบรรยากาศทั่วโลกจากแหล่งที่มาตามธรรมชาติ

แหล่งที่มา	การปล่อยทองแดงสู่ชั้นบรรยากาศ (กิโลกรัมต่อปี)
เปลือกโลก	$0.9\text{--}15 \times 10^6$
ไฟป่า	$0.1\text{--}7.5 \times 10^6$
ภูเขาไฟ	$0.9\text{--}18 \times 10^6$
กระบวนการทางชีวภาพ	$0.1\text{--}6.4 \times 10^6$
ละอองทะเล	$0.2\text{--}6.9 \times 10^6$

ทองแดงที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ ได้แก่ การผลิตโลหะ การผลิตไม้ การผลิตเหล็ก การเผาขยะ งานอุตสาหกรรม การเผาไหม้ถ่านหิน การทำเหมืองโลหะนอกกลุ่มเหล็ก การเผาไหม้น้ำมัน และน้ำมันเบนซิน และการผลิตปุ๋ยฟอสเฟต คาดว่ามีเพียงร้อยละ 0.04 ของทองแดงที่ปล่อยสู่อากาศในสิ่งแวดล้อม การปล่อยทองแดงจากมนุษย์และธรรมชาติในชั้นบรรยากาศของโลกคาดว่าจะอยู่ที่ 35×10^6 และ 28×10^6 กิโลกรัมต่อปีตามลำดับ [44-46]

2.1.1.2 การปนเปื้อนไอออนทองแดงในน้ำ (water)

ไอออนทองแดงพบได้ในน้ำ ผิวดิน น้ำใต้ดิน น้ำทะเล และน้ำดื่ม โดยส่วนมากจะเข้าสู่แหล่งน้ำในสิ่งแวดล้อมจะเกี่ยวข้องกับฝุ่นละอองหรืออนุภาค [47] ทองแดงเป็นส่วนประกอบตามธรรมชาติของดินและถูกเคลื่อนย้ายไปยังลำธาร และทางน้ำไหล เนื่องจากสภาพดินฟ้าอากาศตามธรรมชาติ หรือการรบกวนดินที่เกิดจากมนุษย์ ประมาณร้อยละ 68 ของการปลดปล่อยไอออนทองแดงสู่น้ำคาดว่าจะได้มาจากกระบวนการเหล่านี้ ในกรณีที่ไม่ใช่แหล่งอุตสาหกรรมเฉพาะการไหลบ่าของน้ำเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ระดับทองแดงในน้ำในแม่น้ำสูงขึ้น และความเข้มข้นของไอออนทองแดงเพิ่มขึ้นสู่ไหลบ่าของน้ำของโรงบำบัดน้ำเสีย [48]

น้ำเสียเป็นแหล่งกำเนิดการปนเปื้อนของไอออนทองแดงที่สำคัญ ที่ได้จากน้ำทิ้งจากจากอุตสาหกรรมและครัวเรือน ซึ่งมีการปล่อยทองแดงลงในท่อระบายน้ำ โดยมีปริมาณเฉลี่ย 42 มิลลิกรัมต่อคนต่อวัน [49] ในขณะที่ไอออนทองแดงบางส่วนถูกกำจัดออกจากโดยระบบบำบัดน้ำเสีย แต่ไอออนทองแดงจำนวนมากยังคงอยู่ในน้ำทิ้งและสุดท้ายก็จะถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำต่อไป [50]

ไอออนทองแดงสามารถเข้าสู่แหล่งน้ำจากผิวดินอันเป็นผลมาจากการน้ำทิ้งจากการเกษตร เช่น สารเคมีปราบศัตรูพืช ทั้ง ยาฆ่าหญ้า และยาฆ่าแมลง ปุ๋ยเคมี ปุ๋ยอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ในประเทศไทยจากการประกาศของคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่องกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน ได้กำหนดมาตรฐานปริมาณไอออนทองแดงไม่ควรเกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร [51]

2.1.1.3 การปนเปื้อนทองแดงในดิน (soil)

ทองแดงที่ถูกพบในสิ่งแวดล้อมเกิดจากการถูกปล่อยลงสู่ผิวดินเป็นหลักมีประมาณร้อยละ 97 ซึ่งเกิดจากอุตสาหกรรมผลิตเหมืองแร่ เหมืองทองแดง และหางแร่จากโรงสี ที่มีมากเกินไป ทองแดงในหางแร่ หมายถึงส่วนของทองแดงที่ไม่สามารถได้กลับคืนจากแร่ได้ และโดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของซิลิไฟต์หรือซิลิเกตที่ไม่ละลายน้ำ [49] ซึ่งของเสียเหล่านี้เกิดจากการขุด และปล่อยลงสู่ผิวดิน และของเสียที่เกิดจากขยะมูลฝอย โดยส่วนใหญ่จะถูกฝังกลบโดยตรงหรืออยู่ในรูปของสารตกค้างหลังจากการเผา และกากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำเสียเป็นแหล่งทองแดงที่สำคัญที่ปล่อยสู่พื้นดิน และของเสียจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรมีประมาณร้อยละ 2 ของทองแดงที่ปล่อยสู่ดิน [52]

2.1.2. การสัมผัสของมนุษย์ (human exposure)

2.1.2.1 ทองแดงในอาหาร (food)

อาหารเป็นปัจจัยหลักสำคัญในการดำรงชีวิต โดยแหล่งที่พบทองแดงในอาหารที่มีปริมาณทองแดงมาก ได้แก่ ตับ เนื้อสัตว์ อาหารทะเล ถั่ว เมล็ดพืชและเมล็ดธัญพืช [53] จากผลสำรวจการบริโภคทองแดงในอาหารของกระทรวงเกษตรสหรัฐอเมริกาปี 2532-2534 มีประมาณร้อยละ 40 ในอาหารที่มาจากขนมปังยีสต์ มันฝรั่ง มะเขือเทศ ธัญพืช ถั่ว และเนื้อวัว [54] การเตรียมวิตามินหรือแร่ธาตุสำหรับเด็กและผู้ใหญ่โดยทั่วไปมีปริมาณทองแดง 2 มิลลิกรัมต่อเม็ดหรือแคปซูล และนมผงสำหรับทารกประกอบด้วยทองแดง 0.6–2 ไมโครกรัมต่อกิโลแคลอรี [55] ซึ่งข้อมูลโภชนาการแห่งชาติของสหรัฐอเมริกามีการสำรวจการบริโภคอาหารของแต่ละบุคคลอย่างต่อเนื่อง ระบุว่าปริมาณทองแดงเฉลี่ยจากอาหารคือ 1.2–1.6 มิลลิกรัมต่อวัน สำหรับเพศชายที่เป็นผู้ใหญ่ และ 1.0–1.1 มิลลิกรัมต่อวัน สำหรับผู้ใหญ่เพศหญิง และปริมาณเฉลี่ยสำหรับทารกและเด็กเล็ก (6 เดือนถึง 3 ปี) คือ 0.6–0.7 มิลลิกรัมต่อวัน [56]

ทองแดงเป็นสารอาหารที่จำเป็น ดังนั้นประเทศสหรัฐอเมริกาและแคนาดาได้มีการกำหนดปริมาณสารอาหารที่แนะนำให้แต่ละคนได้รับในแต่ละวัน (recommended dietary allowances ; RDA) โดยปริมาณของทองแดงที่ควรได้รับจะแสดงตารางดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงค่ากำหนดปริมาณสารอาหารที่แนะนำ [56]

ช่วงอายุ	ปริมาณทองแดงที่ควรได้รับ (ไมโครกรัมต่อวัน)
0-6 เดือน	200
7-12 เดือน	220
1-3 ปี	340
4-8 ปี	440
9-13 ปี	700
14-18 ปี	890
มากกว่า 19 ปีขึ้นไป	900
ตั้งครรภ์/ให้นมบุตร	1,000-1,300

2.1.2.2 ไอออนทองแดงในน้ำดื่ม (drinking water)

น้ำเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิต ร่างกายของมนุษย์มีน้ำเป็นส่วนประกอบมากถึงร้อยละ 70 ซึ่งการดื่มน้ำอย่างน้อยวันละ 6-8 แก้ว จะช่วยปรับสมดุลในร่างกาย ทำให้สุขภาพแข็งแรง บำรุงหัวใจ ชะลอวัย ผิวเต่งตึง ช่วยกระตุ้นระบบเผาผลาญ หน้าใสไร้สิว รวมไปถึงทำให้อารมณ์ดี [57] แม้ว่าน้ำจะมีสีใสแต่อาจมีการปนเปื้อนของแบคทีเรียหรือโลหะหนักอยู่ในน้ำที่บริโภคได้ โดยเฉพาะไอออนทองแดงถึงจะเป็นทั้งสารอาหารที่จำเป็น แต่หากได้รับไปในปริมาณที่เกินกำหนดอาจส่งผลกระทบต่อร่างกาย เนื่องจากทองแดงนั้นมีมากในธรรมชาติและยังเกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ ทองแดงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรม จากกระบวนการผลิตน้ำดื่มและบรรจุภัณฑ์ที่บรรจุ เช่น ท่อ วาล์ว น้ำ โลหะผสม สารเคลือบท่อ และภาชนะบรรจุ [37] บางครั้งมีการเติมคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตาไฮเดรต (copper(II)sulphate(pentahydrate) ลงในน้ำผิวดินเพื่อควบคุมสาหร่าย จึงมีโอกาสน้ำที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำดิบ ซึ่งปริมาณของไอออนทองแดงในน้ำแตกต่างกันออกไปตามแหล่งที่มา ส่วนใหญ่มักจะเป็นการกักตุนของท่อประปาทองแดงภายใน และไอออนทองแดงในน้ำที่ผ่านการบำบัดมักจะมีเพิ่มขึ้นในช่วงการกระจายโดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบที่มีสถานะเป็นกรดหรือน้ำคาร์บอนेटสูงที่มีสถานะเป็นด่าง ซึ่งการดื่มน้ำได้รับไอออนทองแดงในปริมาณ 0.1–1 มิลลิกรัมต่อวันในสถานการณ์ส่วนใหญ่ ด้วยเหตุนี้ ทำให้องค์การอนามัยโลกได้กำหนดให้มีปริมาณไอออนทองแดงสูงสุดในน้ำดื่มได้ไม่เกิน 2 มิลลิกรัมต่อลิตร [12,13]

2.2 ความเป็นพิษ

ทองแดงเป็นโลหะหนักที่สามารถถูกดูดซึมได้ในลำไส้ ซึ่งจะซึมผ่านบริเวณของผนังลำไส้ และเคลื่อนที่ไปยังตับ สุดท้ายจะไปรวมตัวกับน้ำดี และถูกขับออกมาพร้อมกับอุจจาระหรืออาจจะถูกดูดกลับเข้าไปในร่างกายได้อีก โดยจะเข้าไปสะสมอยู่ในกระดูก เนื้อเยื่อของกล้ามเนื้อ ซึ่งจะสะสมอยู่มากที่สุดคือ ตับ และสมอง [6]

2.2.1 พิษทองแดงแบบเฉียบพลัน

การได้รับทองแดงแบบเฉียบพลันอาจทำให้เสียชีวิตได้ สำหรับผู้ใหญ่ปริมาณไอออนทองแดงอยู่ที่ระหว่าง 4 ถึง 400 มิลลิกรัมของไอออนทองแดงต่อน้ำหนักตัวกิโลกรัม โดยอาศัยข้อมูลจากการกลืนกินโดยไม่ตั้งใจและกรณีการฆ่าตัวตาย [58-60] และเมื่อได้รับไอออนทองแดงเข้าไปในปริมาณที่มากจะทำให้เกิดเลือดออกในทางเดินอาหาร อาการปัสสาวะเป็นเลือด โรคความดันโลหิตสูง เม็ดเลือดแดงแตก ความเป็นพิษต่อเซลล์ตับ และไตวายเฉียบพลัน เป็นต้น [60] หากได้รับไอออนทองแดงในปริมาณที่ต่ำกว่าอาจทำให้เกิดอาการโดยทั่วไปของอาหารเป็นพิษ เช่น ปวดศีรษะ คลื่นไส้ อาเจียน และท้องร่วง

โดยทั่วไปอาการจะปรากฏหลังจากได้รับสาร 15–60 นาที อาการคลื่นไส้อาเจียนเป็นเรื่องปกติมากกว่าอาการท้องร่วง [61,62]

2.2.2 พิษทองแดงแบบเรื้อรัง

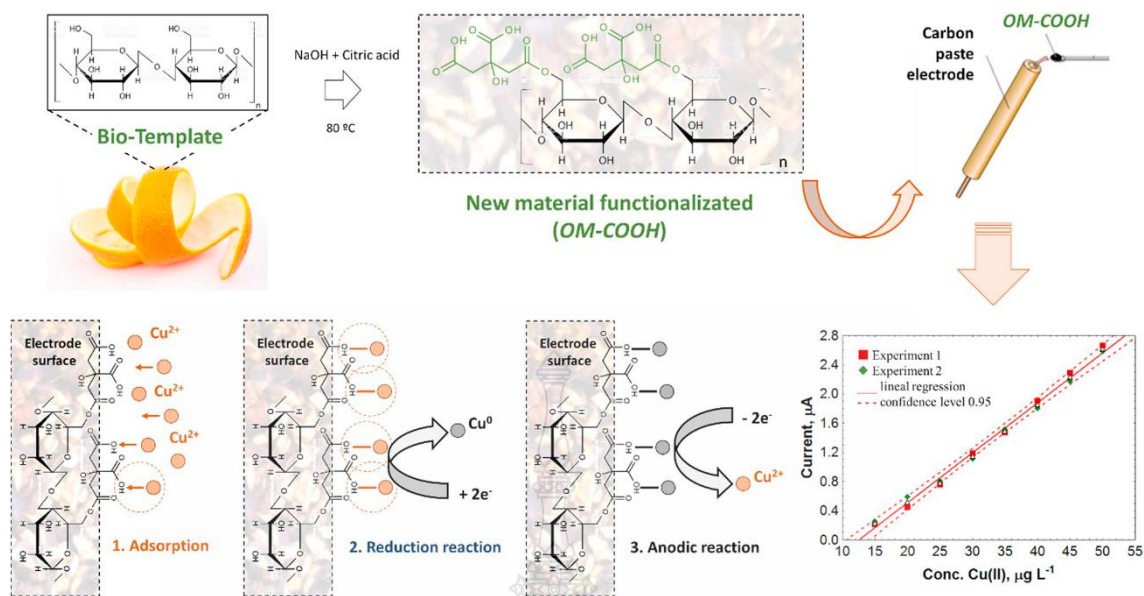
เมื่อได้รับทองแดงในระยะเวลาที่ยาวนาน จะทำให้ตับทำหน้าที่บกพร่อง ไม่สามารถขับไอออนทองแดงออกจากร่างกายได้ตามปกติ จึงทำให้มีการสะสมอยู่ในร่างกายเป็นปริมาณมาก อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงสมมูลของเซลล์ทำให้เกิดโรคที่ร้ายแรงกับระบบประสาท เช่น โรคอัลไซเมอร์ โรควิลสันหรือโรคทองแดงคลั่งในร่างกาย เป็นต้น [6,7]

2.3 วิเคราะห์ทั่วไป

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาเกี่ยวกับวิธีการตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดง ซึ่งวิธีทั่วไปที่ใช้ในการวิเคราะห์มีหลายวิธี เช่น

2.3.1 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical)

โดย Cano และคณะ [14] ได้มีพัฒนาวิธีการตรวจวัดหาไอออนทองแดงในน้ำโดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยปรับปรุงผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทำงานโดยใช้เปลือกส้มโอและเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดซิดิก เพื่อเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันให้สามารถจับกับไอออนทองแดงได้ ดังรูปที่ 2.1 ถ้าในสารละลายมีไอออนทองแดงจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (differential pulse voltammetry ; DPV) พบว่าเทคนิคนี้มีช่วงความเป็นเส้นตรง 15 – 60 ไมโครกรัมต่อลิตร ขีดจำกัดการตรวจวัดที่ความเข้มข้น 2.5 ไมโครกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ 15 ไมโครกรัมต่อลิตร

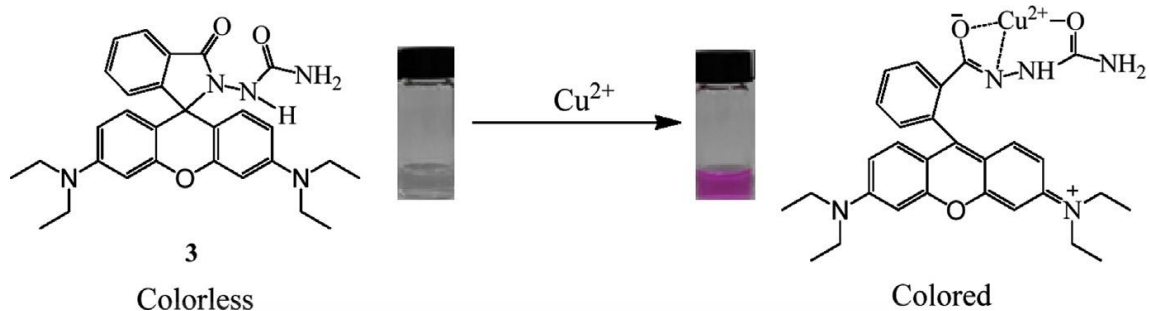


รูปที่ 2.1 การตรวจวัดหาไอออนทองแดงด้วยชีวไฟฟ้าทำงานที่ปรับปรุงผิวหน้าด้วยเปลือกส้มโอ เทคนิคไฟฟ้าโพรงเรซินซิสพลัสโวลแทมเมตรี [14]

Flores และคณะ [15] ได้มีประยุกต์ใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้าเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง โดยใช้ปรับปรุงชีวไฟฟ้าทำงานด้วย ferrocenyl crown ether เพื่อใช้เป็นลิแกนด์จับกับไอออนทองแดง และตรวจวัดด้วยเทคนิคสแควร์เวฟแอนอดิกสตรipping โวลแทมเมตรี (square wave anodic stripping voltammetry) พบว่ามีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง 10 – 70 ไมโครกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัด 0.11 ไมโครกรัมต่อลิตร และมีข้อดีคือสามารถนำไปตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดงได้ในตัวอย่างปัสสาวะโดยไม่ต้องมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์

2.3.2 เทคนิคฟลูออเรสเซนส์ (fluorescence)

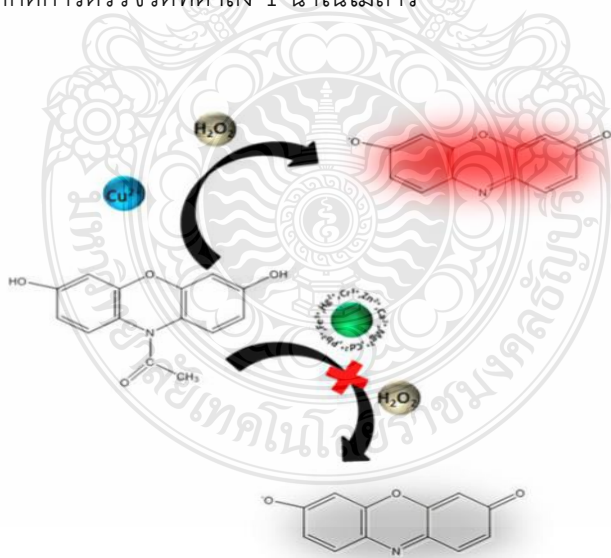
โดย Saleem และ Lee [16] ได้ทำการตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำเสียและในเซลล์สิ่งมีชีวิตด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ โดนาอัสการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนทองแดงกับสารสังเคราะห์ rhodamine B semicarbazide **3** เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารเรืองแสง ดังรูปที่ 2.2 จึงสามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น (λ_{ex}) 560 นาโนเมตร และคายแสงฟลูออเรสเซนส์สูงสุดที่ความยาวคลื่น (λ_{em}) 596 นาโนเมตร โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัด 1.6×10^{-7} โมลาร์



rhodamine B semicarbazide 3

รูปที่ 2.2 การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์โดยการอาศัย rhodamine B semicarbazide 3 [16]

Gao และคณะ [17] ได้พัฒนาเซนเซอร์ฟลูออเรสเซนส์แบบใหม่ที่มีความไว และจำเพาะต่อการตรวจวัดไอออนทองแดงในน้ำดื่ม โดยเซนเซอร์เรืองแสงนี้ทำงานในลักษณะการเปิด-ปิด ซึ่งไอออนทองแดงมีฤทธิ์เร่งปฏิกิริยาคลายเปอร์ออกไซด์ จะเกิดการออกซิไดซ์ที่พื้นผิวของ resofurin เมื่อมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Amplex RED ที่มีการเรืองแสง ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งจากงานวิจัยพบว่า ขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำถึง 1 นาโนโมลาร์



รูปที่ 2.3 หลักการการตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์โดยการอาศัย resofurin [17]

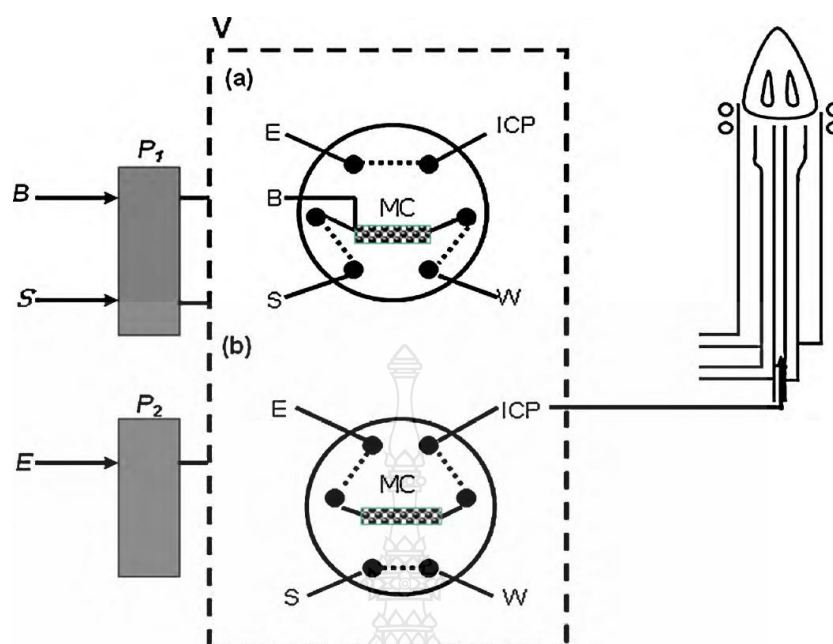
2.3.3 เทคนิคอะตอมมิกแอสซอร์พชันสเปกโทรเมตรี

Supong และ Usapein [18] ได้รายงานงานวิจัยเกี่ยวกับวิธีตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดงในน้ำเสีย ใช้เทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอสซอร์พชันสเปกโทรเมตรี (flame atomic absorption spectrophotometry) พบว่ามีช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง อยู่ในช่วง 1 – 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ร้อยละการได้กลับคืนเท่ากับ 85.02 มีขีดจำกัดการตรวจพบ เท่ากับ 0.0042 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการวัดเชิงปริมาณ เท่ากับ 0.014 มิลลิกรัมต่อลิตร

Neri และคณะ [19] ได้มีรายงานงานวิจัยเกี่ยวกับวิธีที่มีความไววิเคราะห์สูงในการตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดง โดยใช้เทคนิคการสกัดตัวอย่างแบบ single-drop microextraction (SDME) โดยใช้ 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol เป็น chelating agent จับกับไอออนทองแดงเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วย graphite-furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) พบว่า ในงานวิจัยนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัด เท่ากับ 0.025 ไมโครกรัมต่อลิตร และขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ เท่ากับ 0.085 ไมโครกรัมต่อลิตร จากนั้นได้นำวิธีนี้ไปตรวจหาไอออนทองแดงในน้ำประปาและน้ำทะเล

2.3.4 เทคนิคอินดักทีฟ คัปเปิลพลาสมา ออปติคอล อิมิสชัน สเปกโตรเมตรี

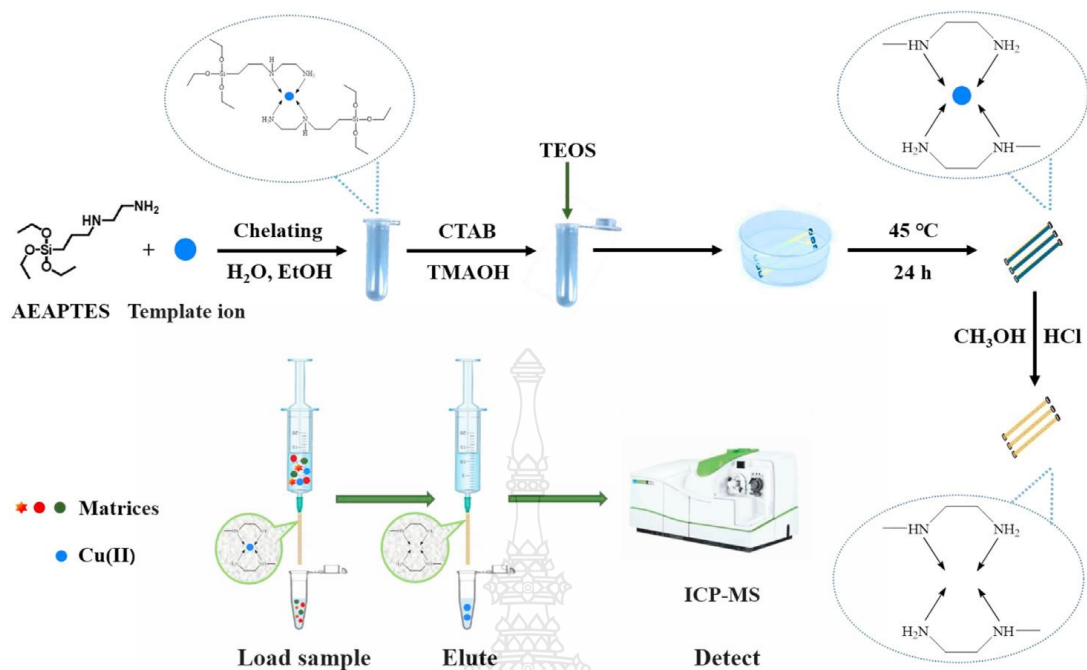
Escudero และคณะ [20] ได้ตรวจหาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำประปา น้ำแร่ และน้ำทะเล ด้วยเทคนิค สกัดแบบ solid phase extraction (SPE) แบบออนไลน์ ต่อกับ inductively coupled plasma optical emission spectrometer โดยใช้ ethyl vinyl acetate เป็นตัวดูดซับสำหรับการสกัด ดังรูปที่ 2.4 พบว่างานวิจัยนี้มีข้อดีคือ สามารถตรวจวัดตัวอย่างได้อย่างต่อเนื่อง 15 ตัวอย่างต่อชั่วโมง และมีขีดจำกัดการตรวจวัด 0.26 ไมโครกรัมต่อลิตร



รูปที่ 2.4 การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectrometry ร่วมกับเทคนิค solid phase extraction แบบออนไลน์ (S: sample (flow rate: 8.0 mL min^{-1}); B: buffer solution (flow rate 2.5 mL min^{-1}); E: eluent (flow rate 1.5 mL min^{-1}); W: waste; P1, P2: peristaltic pump; MC: minicolumn; V: injection valve. Valve positions: (a) sample loading; (b) injection) [20]

2.3.4 เทคนิคอินดักทีฟ คัปเปิลพลาสมา แมสสเปกโตรเมตรี (inductively coupled plasma mass spectroscopy)

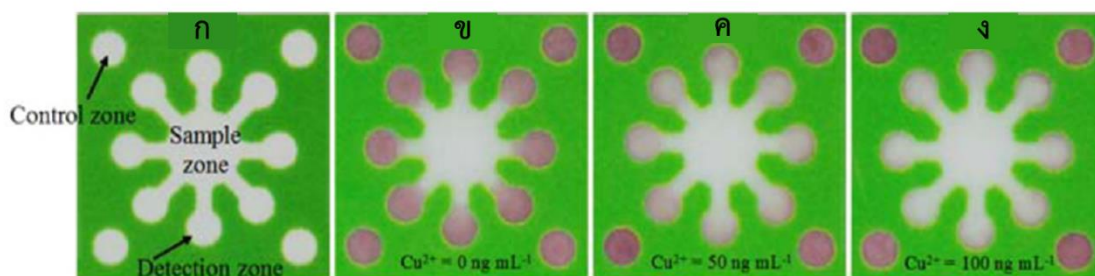
ใน ค.ศ. 2021 Fei และคณะ [21] ได้พัฒนาเทคนิคการตรวจหาไอออนทองแดง โดยใช้เทคนิคการสกัดแบบ solid phase microextraction ภายในคอลัมน์บรรจุ imprinted hybrid monolithic และตรวจวัดด้วยเทคนิคอินดักทีฟ คัปเปิลพลาสมา ออปติคอล อิมิสชัน สเปกโตรเมตรี โดยใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) เป็นตัวตรวจวัด ดังรูปที่ 2.5 พบว่าเทคนิคนี้มีความไววิเคราะห์สูง เนื่องจากการสกัดแบบ solid phase microextraction สามารถเพิ่มความเข้มข้นก่อนวิเคราะห์ได้ 10 เท่า ทำให้มีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ความเข้มข้น $0.008 \text{ มิลลิกรัมต่อลิตร}$



รูปที่ 2.5 การตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้เทคนิคการวัดค่าการปลดปล่อยอะตอมด้วยการกระตุ้นพลาสมาร่วมกับเทคนิค solid phase microextraction [21]

2.3.6 การตรวจวัดทางสี (colorimetric sensor)

Chaiyo และคณะ [22] พัฒนาการตรวจวัดทางสีด้วยอุปกรณ์แบบกระดาษที่มีความไวและจำเพาะสูงโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรซัลเฟต อนุภาคนาโนเงิน และไอออนทองแดง โดยสีจะเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นไม่มีสี ดังรูปที่ 2.6 ทำการบันทึกภาพด้วยกล้องถ่ายรูปและตรวจวัดความเข้มสีด้วยโปรแกรม Image J ผลการทดลองพบว่าวิธีนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ความเข้มข้น 0.3 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และได้ประยุกต์ใช้อุปกรณ์แบบกระดาษนี้ในการตรวจวัดไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม อาหาร และตัวอย่างเลือด พบว่าผลการวิเคราะห์ที่ได้สอดคล้องกับเทคนิค inductively coupled plasma-optical emission spectrometry



รูปที่ 2.6 การตรวจวัดไอออนทองด้วยด้วยเทคนิคทางสีอาศัยอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษ (ก) ภาพอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษ และภาพอุปกรณ์หลังจากการตรวจวัดไอออนทองแดง (ข) 0 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร (ค) 50 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร และ (ง) 100 นาโนกรัมต่อมิลลิลิตร [22]

2.4 เทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี (chemical sensor)

เทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี คือ เซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวัดสารเคมีต่าง ๆ เป็นเทคนิคตรวจวัดโลหะโดยอาศัยการจับกันระหว่างโมเลกุลของไอออนฟอร์กับแคตไอออนและแอนไอออน โดยเซนเซอร์ทางเคมีประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ [23]

- 1) ส่วนจับโมเลกุล (binding site) เป็นส่วนหนึ่งของโมเลกุลโฮสต์ (host) ซึ่งส่วนจับนี้จะต้องมีความจำเพาะกับสารที่เราต้องการวิเคราะห์ หรือเรียกว่า เกสต์ (host-guest)
- 2) ส่วนให้สัญญาณ (signaling unit) จะทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณทางเคมีของการจับกันระหว่างโฮสต์กับเกสต์ ให้เป็นสัญญาณที่สามารถตรวจวัดด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์

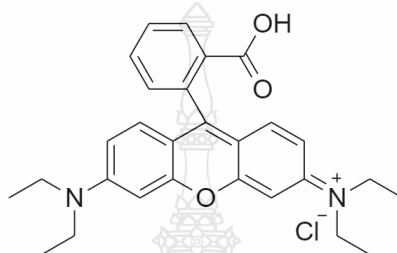
เซนเซอร์ทางเคมี จำแนกออกเป็น 2 ชนิด ตามชนิดของสัญญาณที่แสดงออกมา ดังนี้

- 1) เซนเซอร์ทางไฟฟ้า (electronic sensor) เซนเซอร์ทางไฟฟ้าจะแสดงสัญญาณการเปลี่ยนแปลงในรูปของสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ตัวตรวจวัดทางไฟฟ้า ได้แก่ อิเล็กโทรดเยื่อเลือกผ่านไอออน (ion-selective electrodes) ฟิวด์เอฟเฟกทรานซิสเตอร์ (field effect transistor) และไมโครอิเล็กโทรด (microelectrode)

- 2) เซนเซอร์ทางแสง (optical sensor) จะเป็นการแสดงผลโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ เซนเซอร์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย (chromogenic/colorimetric sensor) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า และเซนเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสง (fluorogenic sensor)

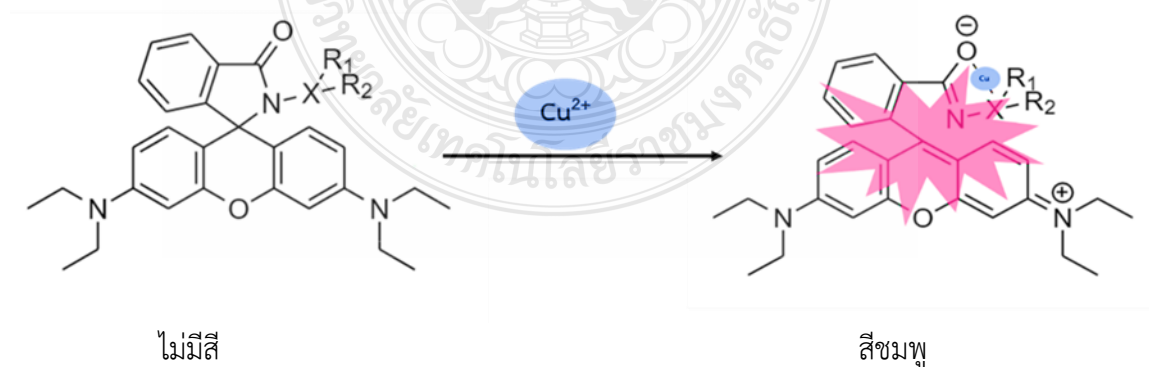
ข้อดีของเทคนิคเซนเซอร์เคมี ได้แก่ เป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะสูง เป็นวิธีที่ง่าย ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำ มีความไววิเคราะห์สูง และให้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว [27]

สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้เทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี ส่วนใหญ่ใช้อนุพันธ์โรดามีน เป็นไอโอโนฟอร์จับกับไอออนทองแดง อนุพันธ์โรดามีน บี มีโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2.7 โรดามีน บี เป็นสารประกอบอะโรมาติก (aromatic compound) ที่สามารถเรืองแสงได้และมีค่าผลผลิตควอนตัมทางฟลูออเรสเซนซ์สูง (fluorescence quantum yield) จึงให้การเรืองแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดี [31,34]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของโรดามีน บี [31,34]

จากการศึกษาของ Kim และคณะ [63] พบว่าโรดามีน บี ถูกนำไปสังเคราะห์ร่วมกับไฮดราซีน และสารอื่น ๆ เพื่อให้ได้เป็นอนุพันธ์ที่หลากหลายสำหรับใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจจับโลหะหนักต่าง ๆ อย่างเช่น ทองแดง อนุพันธ์โรดามีน บี ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีสมบัติเป็นเซนเซอร์ในการเปลี่ยนสี โดยการทำงานของเซนเซอร์มีลักษณะคล้ายกับการเปิดปิดสวิตช์ จะมีการเปลี่ยนแปลงบริเวณวงสไปโรแลกแตม (spirolactam) ของโรดามีน บี ในลักษณะเปิดปิดวงแหวน โดยเมื่อวงแหวนปิดจะไม่เกิดสี แต่เมื่อมีการจับกับไอออนทองแดงจะทำให้วงแหวนเปิดออกแล้วมีการเปลี่ยนแปลงของสีเป็นสีชมพูขึ้นมา ดังรูปที่ 2.8

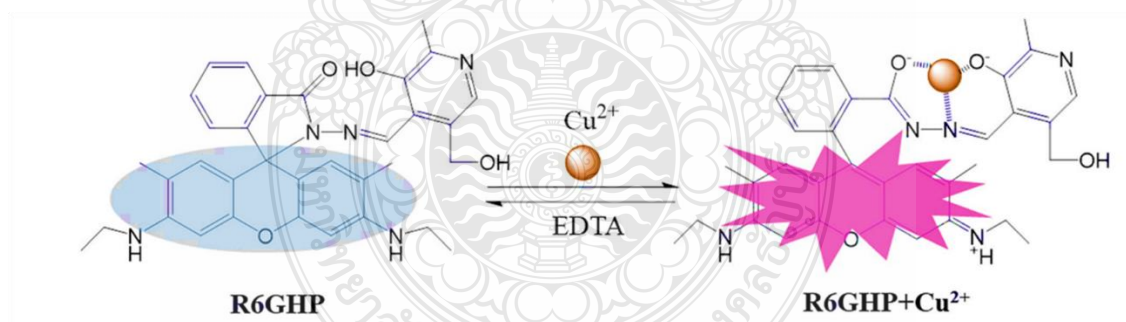


รูปที่ 2.8 การเหนี่ยวนำของไอออนทองแดง ที่ทำให้เกิดกลไกการเปิดปิดวงแหวนในอนุพันธ์โรดามีน บี [63]

ในการเปลี่ยนสีเกิดจากการที่ตัวดักจับของอนุพันธ์โรดามีน บี จับไอออนทองแดงได้ โดยกระบวนการนี้เป็นการเกิดเชิงซ้อนกันโดยมีอันตรกิริยาแบบโคออดิเนต ทำให้โครงสร้างของอนุพันธ์โรดามีน บี เกิดการเปลี่ยนแปลง ถ้าในสารละลายที่ไม่มีไอออนทองแดงวงสไปโรแลกแตมจะปิด ทำให้ระบบคอนจูเกชัน (conjugation system) ในโครงสร้างนั้นยังสั้นอยู่ และไม่มีความต่อเนื่องเพียงพอต่อการช่วยในการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น แต่ในขณะที่ในสารละลายมีไอออนทองแดง จะทำให้เกิดอันตรกิริยากับอนุพันธ์โรดามีน บี ทำให้เกิดการเปิดวงของสไปโรแลกแตม และเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนในโครงสร้างเคลื่อนที่เข้าสู่ระบบคอนจูเกชัน จึงทำให้โครงสร้างยาวขึ้น และมีความต่อเนื่องเพียงพอต่อการช่วยดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้

งานวิจัยที่ผ่านมาที่ตรวจหาปริมาณไอออนทองแดงโดยใช้เทคนิคเซนเซอร์ทางเคมี ที่ใช้อนุพันธ์โรดามีนเป็นไออินโฟร์ เช่น

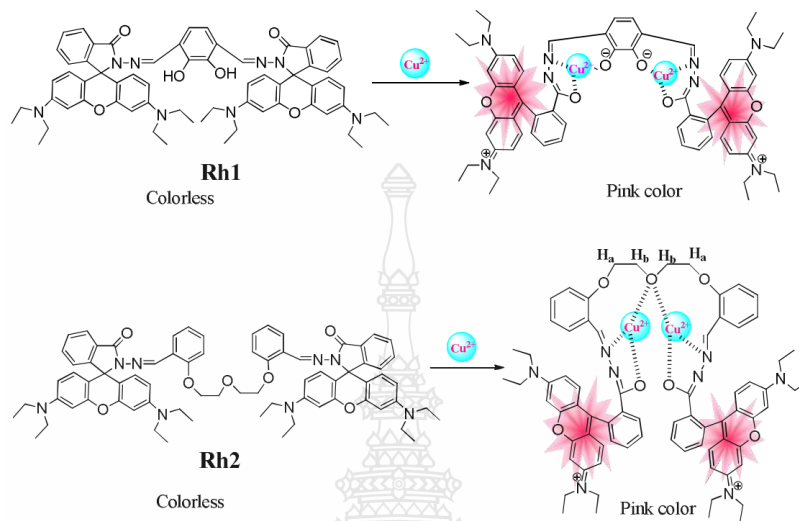
Huang และคณะ [27] ได้มีการสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมีแบบใหม่โดยใช้อนุพันธ์โรดามีน 6 จี (R6GHP) สำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงในสารละลาย ดังรูปที่ 2.9 เมื่ออนุพันธ์โรดามีน 6 จี จับกับไอออนทองแดงจะได้สารละลายสีชมพูและผลิตภัณฑ์เกิดการเรืองแสงได้ พบว่าการใช้อนุพันธ์โรดามีน 6 จี สามารถเพิ่มความเข้มของการเรืองแสงได้ 36 เท่า โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-6} โมลาร์ สำหรับตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง และมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-7} โมลาร์ สำหรับตรวจวัดค่าการเรืองแสง



รูปที่ 2.9 เซนเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน 6 จี [27]

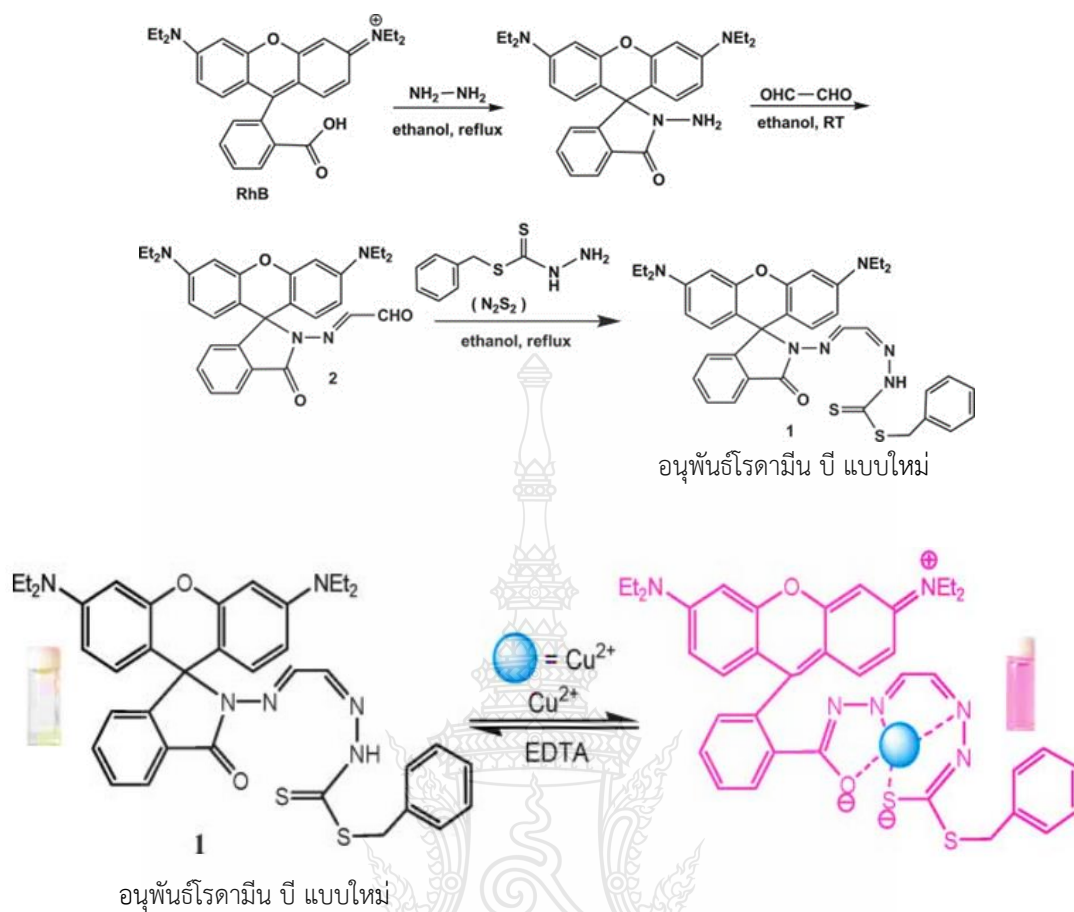
Arumugaperumal และคณะ [31] ได้สังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน Rh1 และ Rh2 ดังรูปที่ 2.10 โดยสังเคราะห์จากโรดามีน ไฮดราซีน (rhodamine hydrazine) แคทีคอล (catechol) และ อีเทอร์ (ether) เพื่อจับกับไอออนทองแดง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสีชมพู พบว่าขีดจำกัดการตรวจวัด

สำหรับอนุพันธ์โรดามีน Rh1 และ Rh2 คือ 1.22×10^{-8} โมลาร์ และ 8.0×10^{-7} โมลาร์ ตามลำดับ แต่ยังมีข้อจำกัดคือมีผลรบกวนจากไอออนเหล็กและไอออนโครเมียม



รูปที่ 2.10 วิธีตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน Rh1 และ Rh2 [31]

Yu และคณะ [32] มีการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี แบบใหม่ ดังรูปที่ 2.11 สำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง เมื่อไอออนทองแดงจับกับอนุพันธ์โรดามีน บี จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สีชมพูและผลิตภัณฑ์สามารถเรืองแสงได้ ผลการทดลองพบว่าอนุพันธ์โรดามีน บี แบบใหม่ ที่สังเคราะห์ขึ้นมา มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนทองแดงสูง ไม่มีผลรบกวนจากไอออนโซเดียม เงิน โปรท ตะกั่ว สังกะสี เหล็ก แคดเมียม และนิกเกิล



รูปที่ 2.11 วิธีตรวจวัดไอออนทองแดงโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน บี แบบใหม่ [32]

2.5 การตรวจวัดแบบกระดาษ (paper-based device)

อุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษ เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดที่ทำจากกระดาษ เช่น กระดาษโครมาโทกราฟี (chromatography paper) สามารถกำหนดขนาดบริเวณตรวจวัดได้ ซึ่งการตรวจวัดด้วยวิธีนี้เป็นวิธีการสร้างอุปกรณ์ที่ง่าย ราคาถูก การใช้ปริมาณสารที่น้อย สามารถตรวจวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว สามารถตรวจวัดได้ทั้งเชิงกึ่งปริมาณวิเคราะห์ (semi-quantitative analysis) และปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) [64-67] จึงทำให้มีการประยุกต์ใช้อุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษในการวิเคราะห์ทางเคมีต่างๆ เช่น

งานวิจัยของ Fernandes และคณะ [68] ได้แถบกระดาษ สำหรับตรวจหาปริมาณไอออนทองแดงในสุรา โดยอาศัยปฏิกิริยาของสีระหว่างไอออนทองแดงกับ diethyldithiocarbamate ได้ผลิตภัณฑ์สีเหลือง-น้ำตาล นำแถบกระดาษเพื่อวัดค่าความเข้มสีจากค่าสี RGB ที่เกิดขึ้น ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม มีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้น 3 - 25 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่

ความเข้มข้น 1.6 มิลลิกรัมต่อลิตร และผลการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดงในสุราพบว่าให้ผลสอดคล้องกับเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรเมตรี ข้อดีของงานวิจัยนี้คือเป็นวิธีตรวจวัดที่รวดเร็วใช้เวลาเพียง 5 นาที อุปกรณ์ตรวจวัดมีขนาดเล็ก พกพาได้ง่าย และมีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์น้อย

ข้อจำกัดของอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษที่ตรวจวัดจากสีของผลิตภัณฑ์คือ สีที่เกิดขึ้นบนกระดาษจะไม่สม่ำเสมอ ทำให้มีความไววิเคราะห์ต่ำ ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยแก้ไขข้อจำกัดดังกล่าว เช่น

ใน ค.ศ. 2014 Evans และคณะ [69] ได้พัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดของไหลจุลภาคแบบกระดาษ (microfluidic paper-based device) โดยปรับปรุงผิวหน้าของกระดาษด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา โดยใช้ 3-aminopropyltriethoxysilane เป็นสารเชื่อมระหว่างกระดาษกับอนุภาคนาโนซิลิกา สำหรับตรวจวัดแลคเตส กลูโคส และกลูตาเมต อาศัยการเกิดปฏิกิริยากับสารเคมีจำเพาะ โดยมีเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสีชมพู น้ำตาล และฟ้า ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่าสีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนกระดาษสม่ำเสมอและมีความไววิเคราะห์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การตรวจวัดแลคเตส กลูโคส และกลูตาเมตโดยอุปกรณ์ตรวจวัดของไหลจุลภาคแบบกระดาษที่ปรับปรุงผิวหน้าของกระดาษด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา (ก และ ข คือ แลคเตส ค และ ง คือ กลูโคส จ และ ฉ คือ กลูตาเมต) [69]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาเซนเซอร์ทางเคมีเพื่อตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดงในน้ำดื่ม โดยสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี เพื่อใช้เป็นไออินฟอร์สำหรับจับกับไอออนทองแดง และจะปรับปรุงผิวหน้าของแถบกระดาษด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา ตรวจวัดความเข้มข้นแถบกระดาษด้วยสมาร์ตโฟน

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 โรดามีน บี (rhodamine B, Sigma-Aldrich, USA)
- 3.1.2 ไฮดราซีน ไฮเดรต (hydrazine hydrate, LOBA CHEMIE, India)
- 3.1.3 เมทานอล (methanol, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.4 3, 4, 5- ไตรเมทอกซีเบนซอลดีไฮด์ (3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde, Sigma-Aldrich, China)
- 3.1.5 เอทานอล (ethanol, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.6 เอทิลอะซิเตต (ethyl acetate, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.7 ไดคลอโรมีเทน (dichloromethane, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.8 โซเดียม ไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, Ajax Finechem, Australia)
- 3.1.9 อะซิโตนไนไตรล์ (acetonitrile, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.10 ซิลิกา เจล 60 (silica gel 60 (0.063-0.200 mm), Merck, Germany)
- 3.1.11 กรดอะซิติก (acetic acid, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.12 เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, Sigma-Aldrich, USA)
- 3.1.13 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium Hydroxide, RCI Labscan, Thailand)
- 3.1.14 คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ (copper (II) chloride, Ajax Finechem, Australia)
- 3.1.15 กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid, RCI Labscan, Thailand)

3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์

- 3.2.1 เครื่องมือวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) รุ่น Model UB-10 (denver instrument, USA)
- 3.2.2 ไมโครปิเปต (micro pipet) ขนาด 10 20 100 และ 1000 ไมโครลิตร (BRAND, Germany)
- 3.2.3 เครื่องชั่งไฟฟ้าแบบละเอียด ทศนิยมสี่ตำแหน่ง รุ่น AZ Series (sartorius instrument, USA)

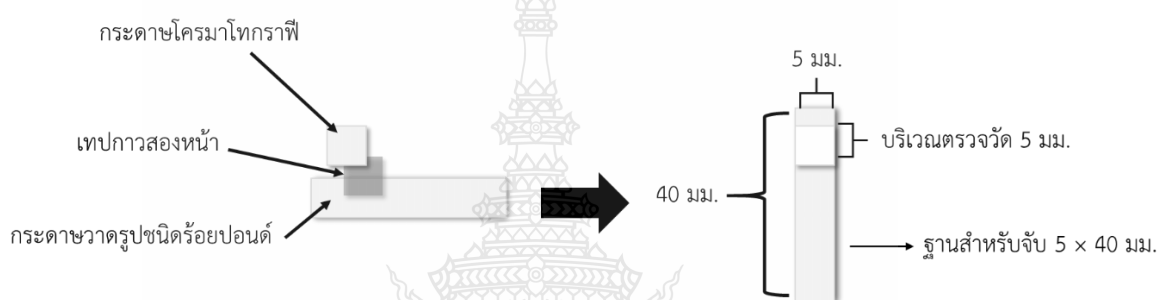
- 3.2.4 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) รุ่น UV-1601 (SHIMATSU, Japan)
- 3.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope) รุ่น TECHNAI 20 (phillips, USA)
- 3.2.6 เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic bar) ขนาด 10 เซนติเมตร (IKA RH basic 1, Germany)
- 3.2.7 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (fluorescence spectroscopy)
- 3.2.8 คอลัมน์แก้วโครมาโตกราฟี (column chromatography) ขนาด 30 × 400 มิลลิเมตร (CT Laboratory Co., Ltd.)
- 3.2.9 แผ่นอลูมิเนียมทีแอลซี ซิลิกาเจล 60 F₂₅₄ ขนาด 20 × 20 เซนติเมตร (TLC silica gel 60 F₂₅₄, Merck, Germany)
- 3.2.10 กระดาษโครมาโทกราฟี เบอร์ 4 (whatman, UK)
- 3.2.11 กระดาษวาดรูปชนิดร้อยปอนด์ แบบหยาบ
- 3.2.12 เครื่องตัดกระดาษ รุ่น Paper trimmer No.8005 (Deli, China)
- 3.2.13 เครื่องสั่นความถี่สูง (sonicator) รุ่น Transonic Digital S (Elma)
- 3.2.14 เครื่องเขย่ารุ่น VORTEX-GENIE 2 (scientific Industries, USA)
- 3.2.15 เครื่องหมุนเหวี่ยงตะกอน (centrifuge) รุ่น 30106889 (Jouan, UK)
- 3.2.16 สมาร์ทโฟน ยี่ห้อ Apple รุ่น iPhone 6s plus A2296 (Thailand)
- 3.2.17 แอปพลิเคชัน Color Picker เวอร์ชัน 3.1.0
- 3.2.18 เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (rotary evaporator) รุ่น Hei-VAP core (Heidolph, Germany)
- 3.2.19 ชุดอุปกรณ์รีฟลักซ์ (BUCHI (Thailand) Ltd.)
- 3.2.20 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ แบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม (fourier transform-nuclear magnetic resonance (NMR)) (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)
- 3.2.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope (TEM)) รุ่น JEM-1400 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)
- 3.2.22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอีมิชชันและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ field emission scanning electron microscope and energy dispersive x-ray spectrometer (FESEM-EDS)) รุ่น JSM-7600F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง

3.3.1.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษ

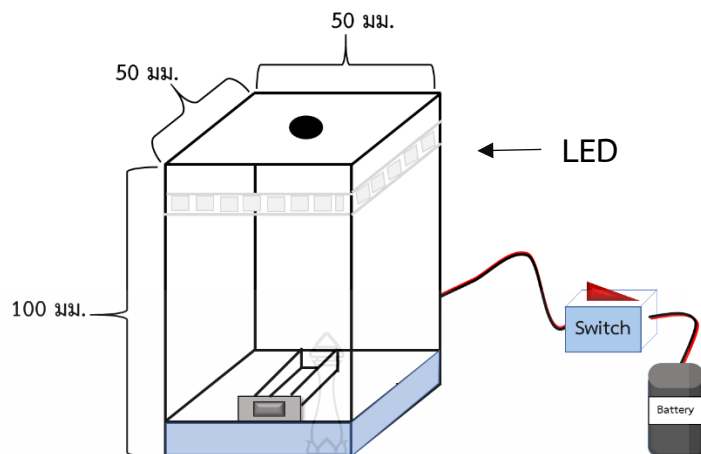
วิธีการสร้างแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง ประกอบด้วย 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นบริเวณตรวจวัด โดยใช้กระดาษโครมาโทกราฟีเบอร์ 4 มีขนาด 5×5 มิลลิเมตร ส่วนที่สอง สร้างฐานสำหรับจับโดยใช้กระดาษวาดรูปชนิดร้อยปอนด์ขนาด 5×40 มิลลิเมตร จากนั้นนำส่วนแรกที่เป็นบริเวณตรวจวัดวางบนฐานสำหรับจับโดยใช้เทปกาวสองหน้าเป็นตัวเชื่อม ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การสร้างแถบกระดาษ สำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง

3.3.1.2 กล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพ

กล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพแถบกระดาษ สร้างจากกระดาษแข็งเบอร์ 20 มีขนาด $50 \times 50 \times 100$ มิลลิเมตร และมีช่องวงกลมตรงกลางด้านบนกล่องมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร สำหรับใช้ในการถ่ายรูปด้วยสมาร์ทโฟน ภายในกล่องมีหลอดไฟ LED แสงสีขาว เพื่อควบคุมความสว่างภายในกล่อง ด้านล่างของกล่องมีช่องสี่เหลี่ยมขนาด 10×5 มิลลิเมตร สำหรับใส่แถบกระดาษสำหรับถ่ายภาพ ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 กล่องสำหรับใส่แถบกระดาษเพื่อถ่ายภาพ

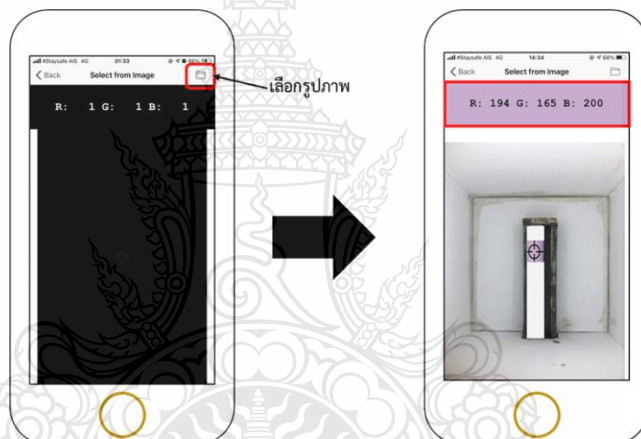
3.3.2 การอ่านค่าความเข้มสีบนแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชันสำหรับสมาร์ทโฟน

ตรวจวัดความเข้มของสีชมพูที่เกิดขึ้นบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ โดยใช้แอปพลิเคชัน Color Picker ตรวจวัดค่าสี R G และ B ดังรูปที่ 3.3 (ก) แสดงวิธีการเปิดแอปพลิเคชัน Color Picker ในสมาร์ทโฟน จากนั้นเลือกภาพที่ถ่ายไว้ วางไอคอนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ จากนั้นอ่านค่าความเข้มสี R G B ดังรูปที่ 3.3 (ข)

(ก)



(ข)



รูปที่ 3.3 การอ่านค่าความเข้มสีบนแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชัน (ก) วิธีการเปิดแอปพลิเคชัน Color Picker ในสมาร์ทโฟน (ข) การอ่านค่าความเข้มสี R G B

3.3.3 สั่งเคราะห์อนุภาคนาโนของซิลิกาด้วยวิธีสโตเบอร์ (Stöber method)

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของซิลิกาด้วยวิธีสโตเบอร์ดัดแปลงมาจาก Fernandes และคณะ [70] ผสมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 3 มิลลิลิตร เอทานอล 30 มิลลิลิตร และน้ำปราศจากไอออน 0.5 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้อากาศการกวนอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติมสารละลายเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต ความเข้มข้น 0.015 โมล ปริมาตร 3.35 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสม และทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส นำผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไปปั่น

เหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงตะกอน ที่ความเร็วรอบ 14,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที จะได้ตะกอนอยู่ด้านล่างและสารละลายอยู่ด้านบนของหลอดเซนตริฟิวจ์ แยกเอาสารละลายทิ้ง และเก็บตะกอนที่ได้นำไปล้างด้วยเอทานอล 3 ครั้ง จากนั้นนำตะกอนไปอบในตู้สุญญากาศ ตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของตะกอนด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวมิชันและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ

3.3.4 สังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน ปี

ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์โรดามีน ปี ไฮโดราไซด์

วิธีสังเคราะห์โรดามีน ปี ไฮโดราไซด์ ดัดแปลงมาจาก Kim และคณะ [71] โดยชั่งโรดามีน ปี จำนวน 2 กรัม ผสมกับเมทานอล 40 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลม จากนั้นเติมสารละลายไฮโดราซีนไฮเดรต 2.5 มิลลิลิตร ที่ละลายในน้ำไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส วางไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้เทลงในน้ำกลั่นปริมาตร 800 มิลลิลิตร วางทิ้งไว้ 1 วัน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอน กรองตะกอนที่ได้ด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ นำตะกอนไปอบให้แห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 1 วัน

ขั้นตอนที่ 2 การสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน ปี

วิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน ปี ดัดแปลงมาจาก Sunnapu และคณะ [33] โดยชั่งตะกอนของโรดามีน ปี ไฮโดราไซด์ (ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1) จำนวน 0.4984 กรัม ผสมกับไตรเมทอกซีเบนซอลดีไฮด์ จำนวน 0.4276 กรัม ลงในเอทานอลปริมาตร 40 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปรีฟลักซ์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยเติมกรดอะซิติกปริมาตร 30 ไมโครลิตร เพื่อเร่งปฏิกิริยา วางไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้ตะกอนสีขาว นำตะกอนที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยใช้คอลัมน์โครมาโตกราฟีใช้ซิลิกาเจล เป็นตัวดูดซับ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์เท่ากับ 3.0 เซนติเมตร ใช้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ในการเคลื่อนสารคือ ไดคลอโรมีเทน ต่อ เอทิลอะซิเตต ในอัตราส่วน 9:1 จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

3.3.5 หาสภาวะที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ

3.3.5.1 ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา

ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ความเข้มข้น 2 2.5 3 3.5 และ 4 ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร โดยหยดอนุภาคนาโนซิลิกา ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ลงบริเวณตรวจวัด ปริมาตร 4 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมอนุพันธ์โรดามีน ปี หยดลงบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ และหยดสารละลาย

ไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลลัพธ์ที่ได้จะเป็นสีชมพู โดยเกณฑ์ในการพิจารณาจะเลือกความเข้มข้นของอนุภาคนาโนซิลิกา ที่ให้ค่าความเข้มสีสูงสุดและมีการกระจายตัวของสีเต็มบริเวณตรวจวัด

3.3.5.2 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาที่อุณหภูมิ 70 80 90 100 110 และ 120 องศาเซลเซียส โดยหยดอนุภาคนาโนซิลิกาลงบนบริเวณตรวจวัดความเข้มข้นที่ได้จากข้อ 3.3.5.1 ปริมาตร 4 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมอนุพันธ์โรดามีน บี หยดลงบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ และหยดสารละลายไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลลัพธ์ที่ได้จะเป็นสีชมพู โดยเกณฑ์ในการพิจารณาจะเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา ที่ให้ค่าความเข้มสีสูงสุดและมีการกระจายตัวของสีเต็มบริเวณตรวจวัด

3.3.5.3 ศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

ศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาที่เวลา 10 20 30 40 และ 50 นาที โดยหยดอนุภาคนาโนซิลิกาลงบนบริเวณตรวจวัดความเข้มข้นที่ได้จากข้อ 3.3.5.1 ปริมาตร 4 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิที่ได้จากข้อ 3.3.5.2 เป็นเวลาต่าง ๆ จากนั้นเติมอนุพันธ์โรดามีน บี หยดลงบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ และหยดสารละลายไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยเกณฑ์ในการพิจารณาจะเลือกเวลาที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา ที่ให้ค่าความเข้มสีสูงสุดและมีการกระจายตัวของสีเต็มบริเวณตรวจวัด

3.3.6 ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ

3.3.6.1 ศึกษาปริมาตรของสารเคมีบริเวณตรวจวัด

ศึกษาปริมาตรของสารเคมีที่หยดบริเวณตรวจวัดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยการศึกษาจะใช้สารละลายเมทิลลิ้นบลูเป็นสารทดสอบ ที่ปริมาตร 1 2 3 4 5 6 7 8 9 และ 10 ไมโครลิตร ลงบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ เกณฑ์การพิจารณาเลือกสภาวะที่เหมาะสม คือจะเลือกปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการทดสอบแพร่กระจายเต็มพื้นที่ของบริเวณตรวจวัด

3.3.6.2 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ

1) ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี

ศึกษาความเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน บี ที่ความเข้มข้น 0.5 1 1.5 2 2.5 3 และ 3.5 มิลลิโมลาร์ ปริมาตรที่ใช้ได้จากข้อ 3.3.6.1 หยดลงบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ จากนั้นหยดสารละลายไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตรที่ใช้ได้จากข้อ 3.3.6.1

ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา 2 นาที จากนั้นนำแถบกระดาษในกล่องที่บดแสงและถ่ายรูปบริเวณตรวจวัดด้วยสมาร์ทโฟน อ่านค่าความเข้มสี R G B ที่เกิดบริเวณตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker โดยเลือกอ่านช่องที่ให้ความเข้มสีสูงสุด เหนือในการพิจารณาสถานะที่เหมาะสมจะเลือกความเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน บี ที่ให้ค่าความเข้มสีสูงสุด

2) ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 1-14 ทำการทดลองโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน บี ที่ความเข้มข้นจากข้อ 3.3.6.2 ข้อที่ 1) จากนั้นหยดสารละลายไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ถูกปรับค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยสารละลายละลายกรดไฮโดรคลอริก หรือสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ปริมาตรที่ใช้ได้จากข้อ 3.3.6.1 ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่าง ๆ หยดลงบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา 2 นาที จากนั้นนำแถบกระดาษในกล่องที่บดแสงและถ่ายรูปบริเวณตรวจวัดด้วยสมาร์ทโฟน อ่านค่าความเข้มสี R G B ที่เกิดบริเวณตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker โดยเลือกอ่านช่องที่ให้ความเข้มสีสูงสุด เหนือในการพิจารณาสถานะที่เหมาะสมจะเลือกค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ให้ค่าความเข้มสีสูงสุด

3) ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่ 1 2 3 4 5 6 7 8 9 และ 10 นาที ทำการทดลองโดยใช้สารละลายอนุพันธ์โรดามีน บี ที่ความเข้มข้นจากข้อ 3.3.6.2 ข้อที่ 1) จากนั้นหยดสารละลายไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างจากข้อ 3.3.6.2 ข้อที่ 2) ปริมาตรที่ใช้ได้จากข้อ 3.3.6.1 ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ จากนั้นนำแถบกระดาษในกล่องที่บดแสงและถ่ายรูปบริเวณตรวจวัดด้วยสมาร์ทโฟน อ่านค่าความเข้มสี R G B ที่เกิดบริเวณตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker โดยเลือกอ่านช่องที่ให้ความเข้มสีสูงสุด เหนือในการพิจารณาสถานะที่เหมาะสมจะเลือกเวลา ที่ให้ค่าความเข้มสีสูงสุด

สรุปสถานะที่ศึกษาเพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สรุปการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษและสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ

การหาสภาวะที่เหมาะสม	สภาวะที่ศึกษา	ช่วงที่ศึกษา
การตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ	1. ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา (ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร)	2 2.5 3 3.5 และ 4
	2. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา (องศาเซลเซียส)	70 80 90 100 110 และ 120
	3. ศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา (นาที)	10 20 30 40 และ 50
การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ	1. ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี (มิลลิโมลาร์)	0.5 1 1.5 2 2.5 3 และ 3.5
	2. ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา	1-14
	3. ศึกษาเวลาที่ เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	1 2 3 4 5 6 7 8 9 และ 10

3.3.7 ศึกษาประสิทธิภาพของแถบกระดาษในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง

3.3.7.1 ศึกษาความเที่ยงตรงของแถบกระดาษ

1) ศึกษาการทำซ้ำของแถบกระดาษ

ศึกษาการทำซ้ำของแถบกระดาษ ทำการทดลองโดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดจำนวน 7 ซ้ำ ภายใต้สภาวะเดียวกัน จากนั้นอ่านค่าความเข้มสีบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker นำค่าความเข้มสีที่ได้ไปคำนวณหาค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% relative standard deviation; %RSD) [72]

2) ศึกษาการทวนซ้ำของแถบกระดาษ

ศึกษาการทวนซ้ำของแถบกระดาษ การทดลองโดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดจำนวน 7 ซ้ำ ภายใต้สภาวะ

ต่างกัน จากนั้นอ่านค่าความเข้มข้นบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker นำค่าความเข้มข้นที่ได้ไปคำนวณหาค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ [72]

3.3.7.2 ศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

ศึกษาความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่มีความเป็นเส้นตรง โดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ที่ความเข้มข้น 0.10 0.30 0.50 0.80 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 20 30 40 50 60 70 และ 80 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาข้อที่ 3.3.6 จากนั้นอ่านค่าความเข้มข้น นำค่าความเข้มข้นที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดงกับค่าความเข้มข้น เเกณฑ์การพิจารณา คือ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์จะต้องมีค่าอยู่ระหว่าง 0.995-1.000 [72]

3.3.7.3 ศึกษาความแม่นยำของแถบกระดาษ

ศึกษาความถูกต้องของแถบกระดาษในการเติม (spiked) สารละลายมาตรฐานไอออนทองแดงลงในตัวอย่างน้ำดื่ม จากนั้นนำความเข้มข้นที่ตรวจวัดได้ ไปคำนวณหาร้อยละการได้กลับคืน (% recovery) โดยเกณฑ์การพิจารณาของร้อยละการได้กลับคืนต้องอยู่ในช่วงร้อยละ 80-110 ซึ่งคำนวณร้อยละการได้กลับคืน ได้จากสูตรที่ (1) [72]

$$\text{ร้อยละการได้กลับคืน} = \left[\frac{C_{sp}-C_s}{C_a} \right] \times 100 \quad \text{.....(1)}$$

โดย C_{sp} = ความเข้มข้นของตัวอย่างที่เติมสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง
 C_s = ความเข้มข้นของตัวอย่างก่อนเติมสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง
 C_a = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดงที่เติมลงไปในตัวอย่าง

3.3.7.4 ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบ

ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบสำหรับตรวจวัดสารละลายแบลงค์ (น้ำกลั่น) โดยการทำการทดลอง 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะที่ได้จากข้อ 3.3.6 อ่านค่าความเข้มข้น และนำค่าความเข้มข้นไปคำนวณหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) จากนั้นคำนวณหาขีดจำกัดการตรวจวัดในการตรวจพบจากสูตรที่ (2) [72]

$$\text{ขีดจำกัดในการตรวจพบ} = 3.29 \text{ SD/slope} \quad \text{.....(2)}$$

(SD คือ ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และ slope คือ ค่าความชันของกราฟมาตรฐาน)

3.3.7.5 ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ

ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบสำหรับตรวจวัดสารละลายแบลงค์ โดยการทำการทดลอง 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะที่ได้จากข้อ 3.3.6 อ่านค่าความเข้มข้น และนำค่าความเข้มข้นไปคำนวณหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากนั้นคำนวณหาขีดจำกัดการตรวจวัดในการตรวจพบโดยมีสูตรขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณจะต้องมีค่าความเที่ยงและความถูกต้องที่ยอมรับได้ จากสูตรที่ (3) [72]

$$\text{ขีดจำกัดในการตรวจพบ} = 10 \text{ SD/slope} \quad \dots\dots(3)$$

3.3.7.6 ศึกษาความจำเพาะเจาะจง

ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของแถบกระดาษโดยตรวจวัดไอออนที่คาดว่าจะมีอยู่ใน น้ำดื่ม ได้แก่ เหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว โครเมียม แคดเมียม สารหนู แบเรียม และ พรอท ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.3.6 อ่านค่าความเข้มข้นและนำค่าความเข้มข้นที่ได้จากการตรวจวัดไอออน ดังกล่าวไปเปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นที่ได้จากการตรวจวัดไอออนทองแดง

3.3.8 ศึกษาความเสถียร

3.3.8.1 ศึกษาความเสถียรของสารเคมี

ศึกษาความเสถียรของสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบไอออนทองแดง โดยสารเคมีสำหรับทดสอบจะเตรียมและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 และ 25 องศาเซลเซียส ทำการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.3.6 ทุกสัปดาห์เป็นระยะเวลา 10 สัปดาห์

3.3.8.2 ศึกษาอายุของแถบกระดาษ

ทำการศึกษาอายุของแถบกระดาษ โดยสร้างแถบกระดาษและเก็บแถบกระดาษไว้ในถุงพลาสติกปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง 25 องศาเซลเซียส และจะทำการตรวจวัดไอออนทองแดงภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.3.6 ทุก ๆ สัปดาห์เป็นระยะเวลา 10 สัปดาห์

3.3.9 การวิเคราะห์หาไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม

ทำการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างจริงด้วยแถบกระดาษ ตัวอย่างที่ใช้ เช่น น้ำดื่มยี่ห้อต่าง ๆ ทำการทดลองโดยวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง ภายใต้สภาวะการทดลอง ข้อที่ 3.3.6 โดยใช้ตัวอย่างจริงแทนสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง อ่านค่าความเข้มสีที่บริเวณ ตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker จากนั้นนำค่าความเข้มสีที่ได้ไปคำนวณหาความเข้มข้นของ ไอออนทองแดงจากกราฟมาตรฐาน และนำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับวิธี in-house method TE-CH-126 based on standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA, WEF, 23rd edition 2017, part 3030E by ICP-MS โดยใช้สถิติ *t*-test

การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานในการวิเคราะห์ไอออนทองแดงในน้ำดื่ม โดยทำการย่อยตัวอย่างด้วยกรดไตรค ทำความสะอาดหลอดและฝาปิดโพลีโพรพิลีนอันใหม่แช่ใน 2 นอร์มอลของกรดไนตริกเข้มข้น ล้างด้วยน้ำปราศจากโลหะจำนวน 3 ครั้ง และนำไปอบให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เก็บหลอดที่ทำความสะอาดแล้วในถุงพลาสติกก่อนใช้งาน ทำความสะอาดทึบปิเปต ด้วยเช่นกัน ปิเปตตัวอย่าง 10 มิลลิลิตร ที่มีกรดผสมอยู่ภายในหลอด วางหลอดในเครื่องอุ่นหลอด ทดลองภายในเครื่องดูดควันและปรับอุณหภูมิเป็น 105 องศาเซลเซียส ปิดฝาบनของแต่ละหลอดเพื่อไม่ให้ไอกรดหลุดออกไปพร้อมกับป้องกันการปนเปื้อน ทำการย่อยตัวอย่างอย่างน้อย 2 ชั่วโมง และระวังอย่าปล่อยให้ตัวอย่างเดือด เพิ่มกรดไนตริกเข้มข้นตามความจำเป็น (ไม่เกินครึ่งละ 0.5 มิลลิลิตร) จนกว่า การย่อยจะเสร็จสมบูรณ์โดยสังเกตจากสารละลายใส นำหลอดออกจากความร้อนและทำให้เย็น เจือจาง ด้วยน้ำปราศจากโลหะให้ปริมาตรกลับไปเป็น 10 มิลลิลิตร ถ้าหลอดมีอนุภาคให้ปั่นเหวี่ยงและแยกส่วน ใสลงในหลอดที่ทำความสะอาดแล้วอีกหลอดหนึ่ง ข้นฝาเกลียวให้แน่นและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เตรียมพร้อมสำหรับนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-MS โดยใช้ไอโซโทป ⁶³Cu/⁶⁵Cu ตั้ง ค่าพารามิเตอร์ ดังนี้ พลังงานคลื่นความถี่วิทยุ (rf power) 1350 วัตต์ อัตราการไหลของแก๊สช่วย (auxiliary gas flow rate) 0.9 ลิตรต่อนาที อัตราการฉีดแก๊ส (nebulizer gas flow rate) 0.6 ลิตรต่อ นาที อัตราการไหลของพลาสมา (plasma gas flow) 13 ลิตรต่อนาที [73]

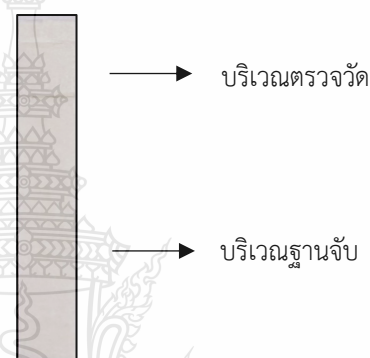
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดง

4.1.1 ออกแบบและสร้างแถบกระดาษ

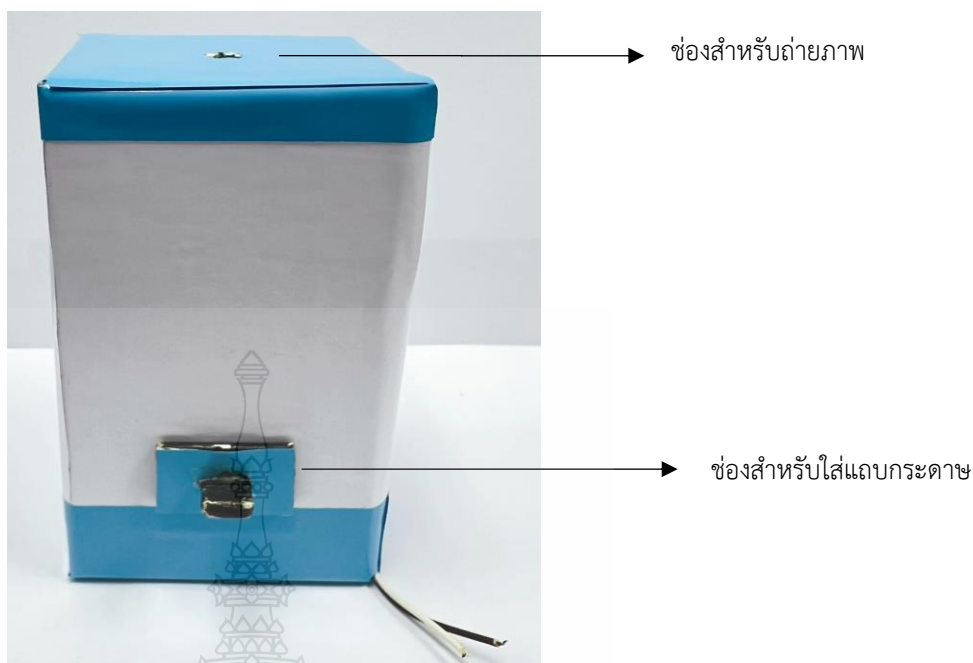
สร้างแถบกระดาษทดสอบสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงที่มีขนาด 5×40 มิลลิเมตร และมีขนาดบริเวณตรวจวัดที่ 5×5 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แถบกระดาษทดสอบ

4.1.2 กล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพ

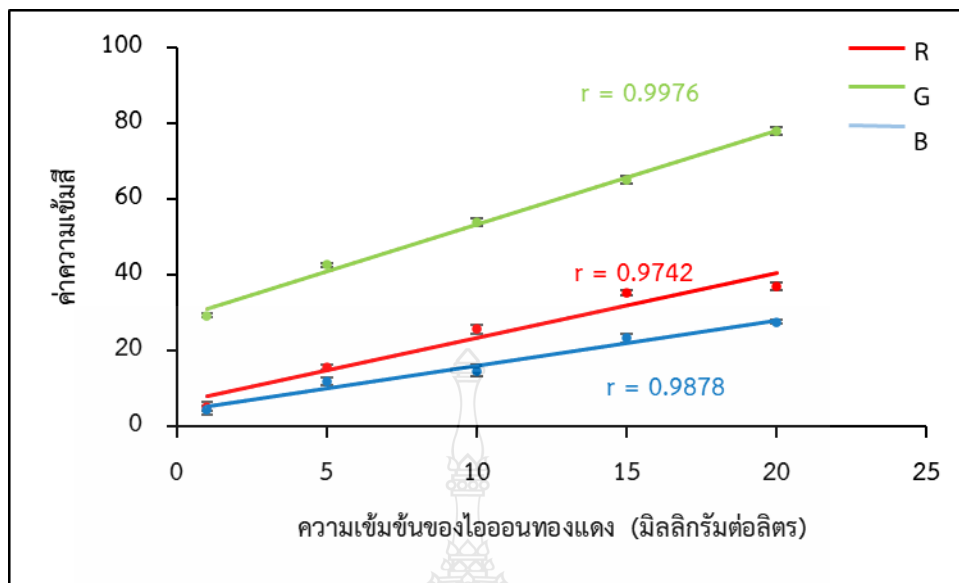
สร้างกล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพแถบกระดาษทดสอบ มีช่องวงกลมสำหรับใช้ในการถ่ายภาพ ซึ่งกล่องสำหรับถ่ายภาพมีขนาด $50 \times 50 \times 100$ มิลลิเมตร มีช่องวงกลมสำหรับถ่ายภาพบริเวณด้านบนตรงกลางกล่องมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร ด้านล่างของกล่องมีช่องสี่เหลี่ยมขนาด 10×5 มิลลิเมตร สำหรับใส่แถบกระดาษสำหรับถ่ายภาพ และภายในกล่องมีหลอดไฟ LED แสงสีขาว ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพ

4.2 การอ่านค่าความเข้มข้นแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชันสำหรับสมาร์ทโฟน

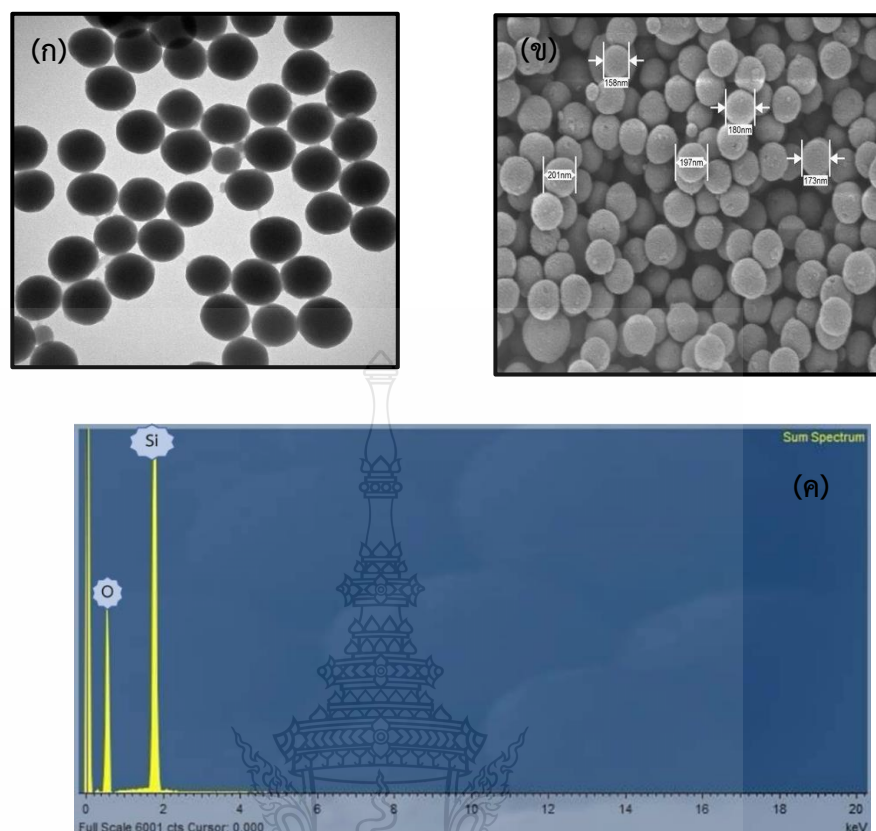
ในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง โดยใช้แถบกระดาษที่สร้างขึ้นจะได้สีของสารผลิตภัณฑ์ โดยในงานวิจัยนี้ได้นำแอปพลิเคชัน color picker มาใช้ในการตรวจวัดค่าความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คือ ค่าสี R G และ B ดังนั้นจึงจำเป็นต้องอ่านค่าที่เหมาะสม ผลที่ได้จากการตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง 5 ความเข้มข้น ได้แก่ 1 5 10 15 และ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่าการวิเคราะห์ไอออนทองแดงมีค่าความเข้มข้นของ G ให้ค่าความเข้มข้นสูงสุดได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ค่าความเข้มสีของ R G และ B ของสารผลิตภัณฑ์ในการวิเคราะห์ไอออนทองแดง

4.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของซิลิกาด้วยวิธีสโตเบอร์ (Stöber method)

ศึกษาผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคนาโนซิลิกามีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4.4 (ก) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวดิมิกซ์ชันและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุในกำลังขยาย 100,000 เท่า พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของอนุภาคประมาณ 190 นาโนเมตร ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า ดังรูปที่ 4.4 (ข) และทำการตรวจวัดธาตุด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ พบว่ามี Si มีร้อยละ 43.74 และ O มีร้อยละ 52.26 ดังรูปที่ 4.4 (ค) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาได้



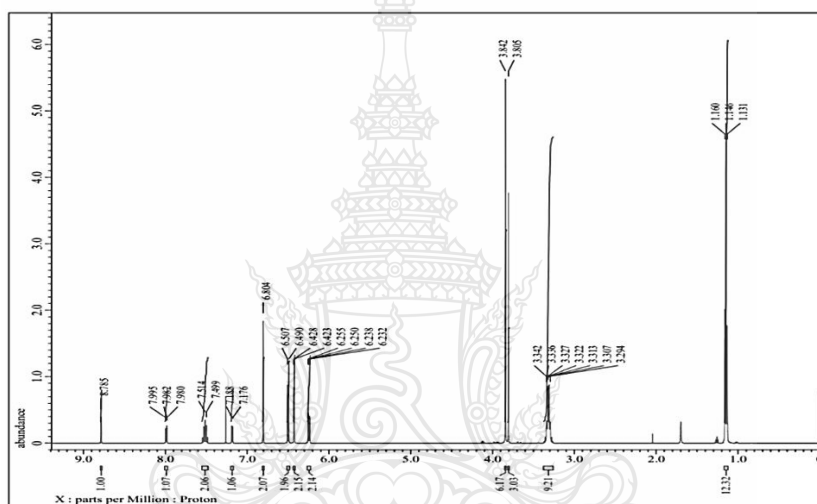
รูปที่ 4.4 ลักษณะขนาดอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 100,000 เท่า (ก) ขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวมิชชั่นที่กำลังขยาย 50,000 เท่า (ข) และวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (ค)

4.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี

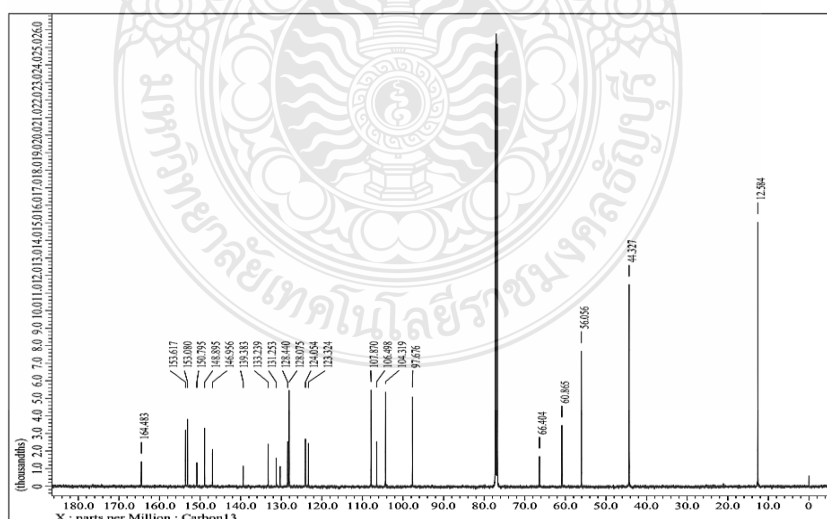
ในการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาของโรดามีน บี ไฮโดรไซด์ และไตรเมทอกซีเบนซอลดีไฮด์ จะได้เป็นเซนเซอร์ทางเคมีสำหรับการตรวจจับทองแดงไอออน ซึ่งมีร้อยละผลิทดัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 90.04 และตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ซึ่งจะยืนยันโครงสร้างด้วยตำแหน่งโปรตอน (^1H) และคาร์บอน (^{13}C) NMR ผลการตรวจสอบโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 4.5 (ก) สเปกตรัมของโปรตอน NMR (ข) สเปกตรัมของคาร์บอน NMR และ (ค) แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์โรดามีน บี ที่สังเคราะห์ได้ และตารางที่ 4.1 แสดงค่า chemical shift (δ) ของโปรตอนและคาร์บอน NMR ในคลอโรฟอร์ม-ด $_3$ ที่ 500 และ 125 เมกะเฮิร์ตซ์ จะพบว่าจากสเปกตรัมโปรตอน จะแสดงตำแหน่งโปรตอน -CH- ของวงเบนซีน (benzene)

ชั้นที่ตำแหน่งสัญญาณที่ δ เท่ากับ 8.79 7.99 7.51 7.18 6.80 6.43 และ 6.23 ppm ตำแหน่งโปรตอน
 ของ $-CH_3-$ ของหมู่เมทิล (methyl group) ชั้นที่ตำแหน่งสัญญาณที่ δ เท่ากับ 3.84 3.81 และ 1.15
 ppm และตำแหน่งโปรตอนของ $-CH_2-$ ของหมู่เมทิลีน (methylene group) ชั้นที่ตำแหน่งสัญญาณที่
 δ เท่ากับ 3.32 ppm และตำแหน่งของคาร์บอน $-CH-$ ของหมู่เอทิลีน (ethylene group) และเบน
 ซีน ที่ 128.08 146.96 148.90 150.80 153.08 และ 153.62 ppm เป็นต้น และตำแหน่งของ
 สารประกอบ อะลิฟาติก (aliphatic) ตำแหน่ง $-CH_3-$ ชั้นที่ตำแหน่งสัญญาณที่ δ เท่ากับ 66.40 และ
 60.81 และโครงสร้างของอนุพันธ์โรดามีนที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 4.6

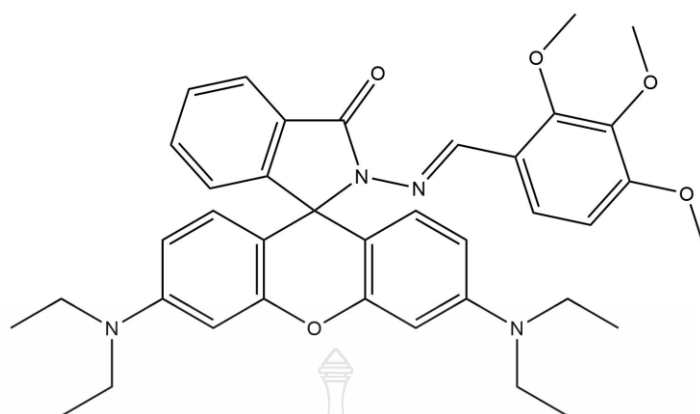
(ก)



(ข)



รูปที่ 4.5 (ก) สเปกตรัมของโปรตอน NMR (ข) สเปกตรัมของคาร์บอน NMR



รูปที่ 4.6 โครงสร้างของอนุพันธ์โรดามินที่สังเคราะห์ได้



ตารางที่ 4.1 แสดงค่า chemical shift ของโปรตอนและคาร์บอน NMR ในคลอโรฟอร์ม-ดี ที่ 500 และ 125 เมกะเฮิร์ตซ์

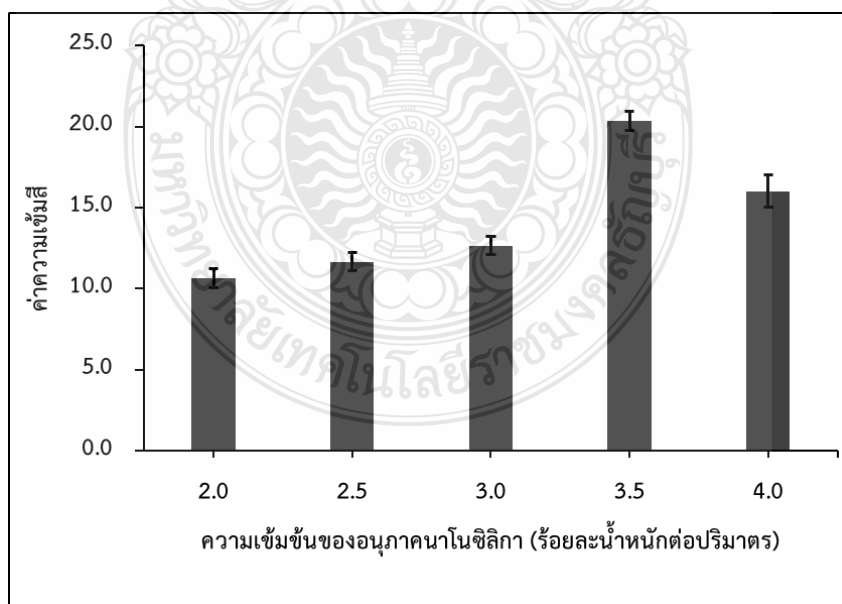
โปรตอน (^1H)		คาร์บอน (^{13}C)	
ตำแหน่ง	δ_{H} (J in Hz)	ตำแหน่ง	δ_{C}
CH	8.79 (s) 1H	C	164.48
CH	7.99 (dd, 1.3, 6.3) 1H	C	153.62
CH	7.51 (m) 2H	C	153.08
CH	7.18 (d, 6) 1H	C	150.80
CH	6.80 (s) 2H	C	148.90
CH	6.50 (d, 8.5) 2H	C	146.96
CH	6.43 (d, 2.5) 2H	C	139.38
CH	6.23 (dd, 2.8, 8.8) 2H	C	133.24
CH ₃	3.84 (s) 6H	C	131.25
CH ₃	3.81 (s) 3H	CH	128.44
CH ₂	3.32 (dq, 2.8, 6.4) 8H	CH	128.08
CH ₃	1.15 (t, 7.3) 12H	CH	124.05
		CH	123.32
		C	107.87
		CH	106.50
		CH	104.32
		CH	97.68
		CH ₃	66.40
		CH ₃	60.87
		CH ₃	56.06
		CH ₂	44.33
		CH ₃	12.58

^1H = (500 MHz, CDCl_3), ^{13}C = (125 MHz, CDCl_3)

4.5 ผลการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ

4.5.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา

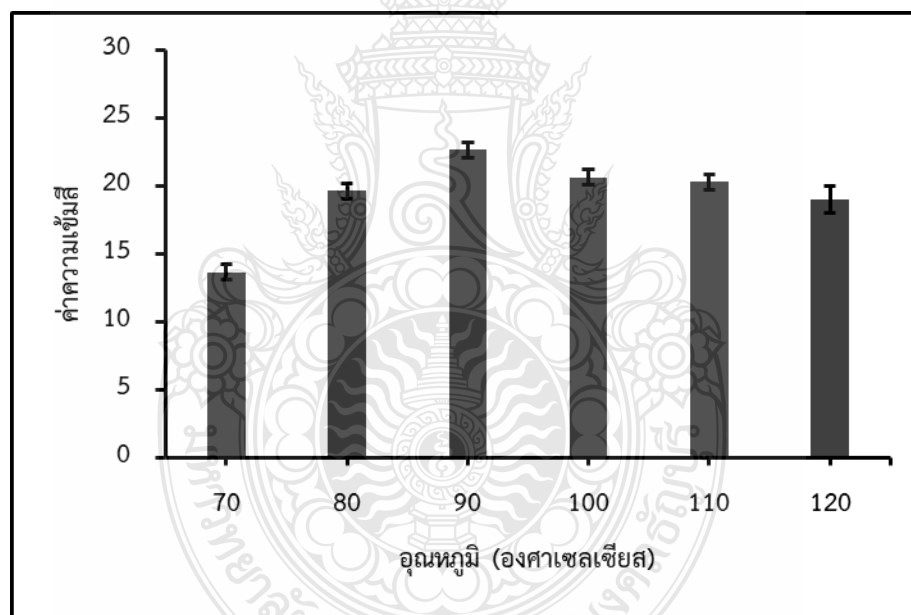
ปฏิกิริยาของสารละลายไอออนทองแดงและอนุพันธ์โรดามีน บี จะต้องอาศัยความเข้มข้นของอนุภาคนาโนซิลิกาในการตรึงลงบนแถบกระดาษ เพื่อให้ได้แถบกระดาษที่ใช้สำหรับตรวจวัดที่เหมาะสม จึงศึกษาหาความเข้มข้นของสารละลายอนุภาคนาโนซิลิกาที่ความเข้มข้น 2.0 2.5 3.0 3.5 และ 4.0 ร้อยละน้ำหนักต่อปริมาตร ทำการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดงที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร กับอนุพันธ์โรดามีน บี ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่า ค่าความเข้มสีจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของอนุภาคนาโนซิลิกาที่เพิ่มขึ้น อนุภาคนาโนซิลิกาสามารถเข้าไปแทรกในเซลล์ของกระดาษได้มาก ทำให้อนุพันธ์โรดามีน บี กระจายตัวได้ทั่วบริเวณพื้นผิวของแถบกระดาษ ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับไอออนทองแดงได้มากขึ้น ค่าความเข้มสีจึงสูงขึ้น และที่ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนซิลิกา 3.5 ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร พบว่าให้ค่าความเข้มสีสูงที่สุด เมื่อความเข้มข้นอนุภาคนาโนซิลิกาที่ 4.0 ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร ให้ค่าความเข้มสีลดลง เนื่องจากมีปริมาณของอนุภาคนาโนซิลิกาที่มากเกินไปส่งผลให้เกิดการซ้อนทับกันทำให้บริเวณตรวจวัดบนแถบกระดาษมีพื้นผิวที่ขรุขระผิวไม่สม่ำเสมอ ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้น้อยลง ความเข้มข้นจึงจางลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ความเข้มข้นของอนุภาคนาโนซิลิกาที่เหมาะสมคือ 3.5 ร้อยละน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.7 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา

4.5.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

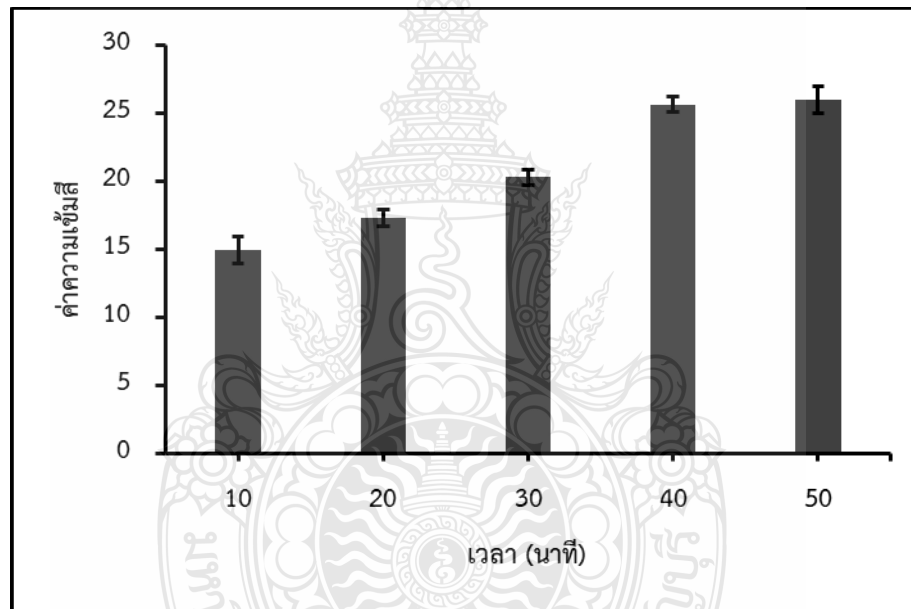
ปฏิกิริยาของสารละลายไอออนทองแดงและอนุพันธ์โรดามีน บี จะต้องอาศัยอุณหภูมิของการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนแถบกระดาษ เพื่อให้ได้แถบกระดาษที่ใช้สำหรับตรวจวัดที่เหมาะสม โดยศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาที่อุณหภูมิ 70 80 90 100 110 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และทำการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดงที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร กับอนุพันธ์โรดามีน บี ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 90 องศาเซลเซียส อนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกตรึงบนแถบกระดาษยังมีความชื้น เนื่องจากยังคงมีน้ำเหลือ น้ำที่เหลืออยู่ไปเจือจางสีของผลิตภัณฑ์ทำให้ความเข้มข้นลดลง และที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียส ทำให้แถบกระดาษทดสอบเกิดการเสียสภาพ แถบกระดาษทดสอบเสียรูปไป และไหม้เนื่องจากได้รับความร้อนที่สูงเกินไป ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาโดยใช้อุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 4.8 ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

4.5.3 ผลการศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

ปฏิกิริยาของสารละลายไอออนทองแดงและอนุพันธ์โรดามีน บี จะต้องอาศัยเวลาในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนแถบกระดาษ เพื่อให้ได้แถบกระดาษที่ใช้สำหรับตรวจวัดที่เหมาะสม โดยศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาที่เวลา 10 20 30 40 และ 50 นาที และทำการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดงที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร กับอนุพันธ์โรดามีน บี ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า ที่เวลาน้อยกว่า 40 นาที อนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกตรึงบนแถบกระดาษยังมีความชื้น เนื่องจากยังคงมีน้ำ และที่เวลามากกว่า 40 นาที ค่าความชื้นของปฏิกิริยาที่ได้คงที่ จึงเลือกที่เวลา 40 นาที เนื่องจากใช้เวลาที่น้อย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาโดยใช้เวลาที่ 40 นาที เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด



รูปที่ 4.9 ผลการศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

4.6 ผลการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ

4.6.1 ผลการศึกษาปริมาณของสารเคมีบริเวณตรวจวัด

ศึกษาปริมาณของสารเคมีที่หยดบริเวณตรวจวัดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยการศึกษาจะใช้สารละลายเมทิลีนบลูเป็นสารทดสอบ ที่ปริมาตร 1 2 3 4 5 6 7 8 9 และ 10 ไมโครลิตร ลงบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่า ที่ปริมาตรของสารละลายเมทิลีนบลู เท่ากับ 8 ไมโครลิตร สามารถกระจายได้เต็มพื้นที่บริเวณตรวจวัด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ปริมาตรที่เหมาะสมของสารละลายในบริเวณตรวจวัด เท่ากับ 8 ไมโครลิตร

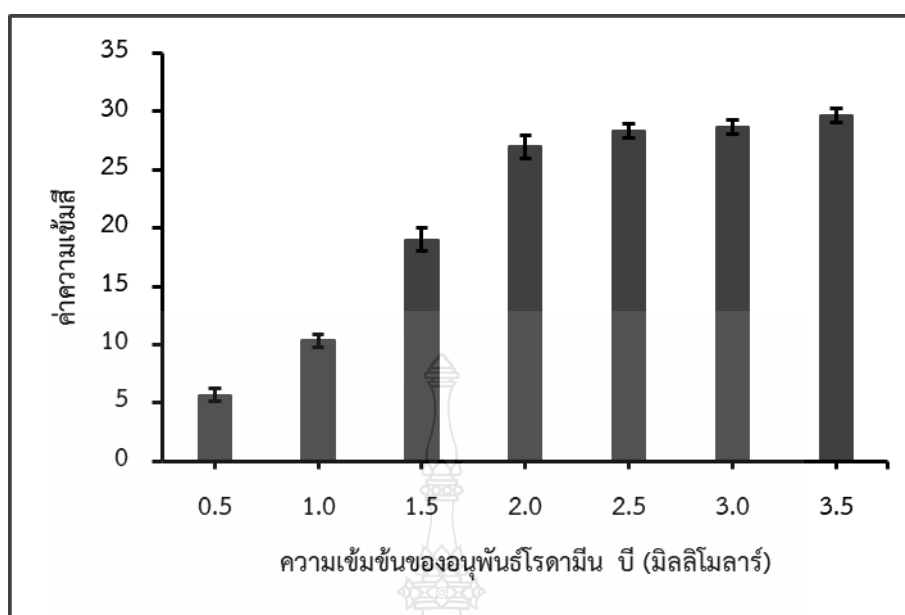


รูปที่ 4.10 ผลการศึกษาปริมาณของสารเคมีบริเวณตรวจวัด

4.6.2 ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ

1) ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี

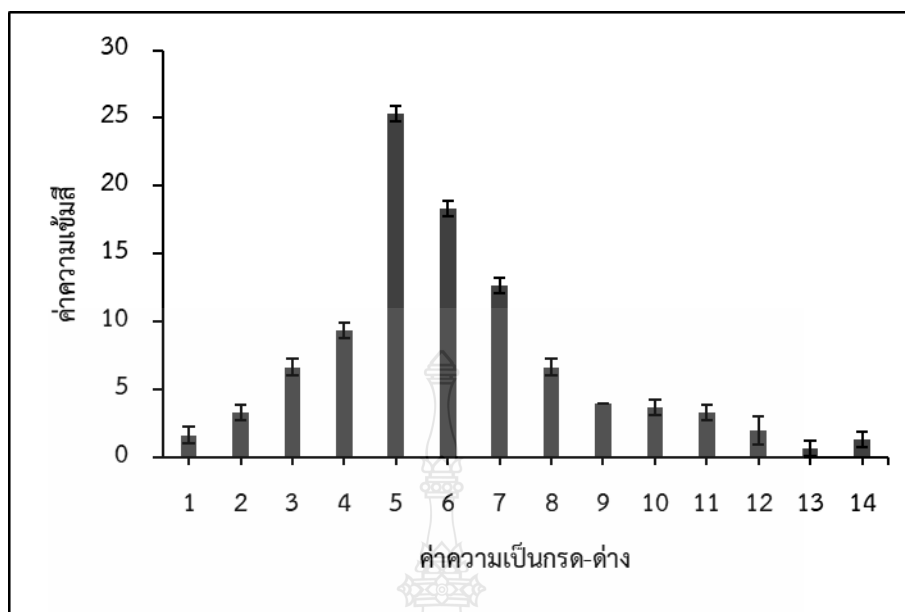
ศึกษาความเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน บี ที่ความเข้มข้น 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 และ 3.5 มิลลิโมลาร์ และทำการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดงที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า เมื่ออนุพันธ์โรดามีน บี น้อยจะเกิดปฏิกิริยาได้น้อย ส่งผลให้ได้สีผลิตภัณฑ์ที่น้อย จากผลการทดลองค่าความเข้มสีของผลิตภัณฑ์นั้นจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน บี โดยที่ความเข้มข้น 2.5 มิลลิโมลาร์ ให้ค่าความเข้มสีสูงสุด และที่ความเข้มข้นมากกว่า 2.5 มิลลิโมลาร์ มีค่าความเข้มสีที่คงที่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ความเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน บี ที่เหมาะสม คือ 2.5 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 4.11 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี

2) ผลการศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

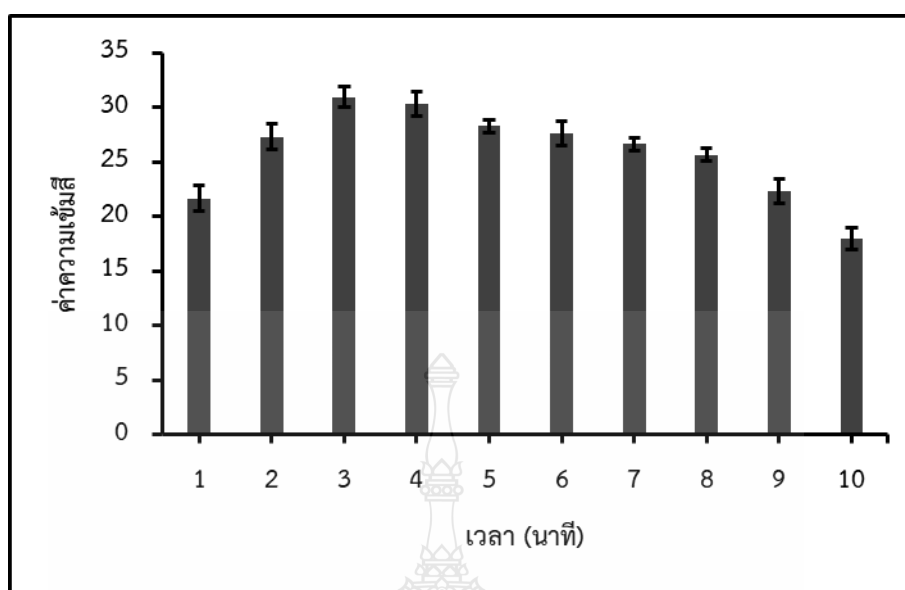
ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 1 ถึง 14 ค่าความเป็นกรด-ด่างถูกปรับค่าด้วยสารละลายละลายกรดไฮโดรคลอริก หรือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลการทดลองดังรูปที่ 4.11 พบว่า ที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ 5 มีค่าความเข้มสีสูงสุด เนื่องจากที่สารละลายมีความเป็นกรด-ด่าง ที่ 5 มีจำนวนโปรตอน (H^+) เหมาะสมที่ทำให้อนุพันธ์โรดามีน บี เปิดวงแหวนสไปโรแลกแตมไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนทองแดงได้ดีที่สุด ทำให้ความเข้มสีสูงสุด [74] ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมที่สุดในการเกิด การคอมเพล็กซ์ของสารละลายไอออนทองแดงและอนุพันธ์โรดามีน บี คือ 5



รูปที่ 4.12 ผลการศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

3) ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 1 2 3 4 5 6 7 8 9 และ 10 นาที และทำการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดงที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่า เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นสารละลายไอออนทองแดงสามารถทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์โรดามีน บี ได้มากขึ้น ทำให้ค่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้น และมีค่าความเข้มข้นที่สูงที่สุดที่เวลา 3 นาที และเวลาที่มากกว่า 3 นาที สีของผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อย ๆ ลดลง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นคาดว่าจะเกิดการสลายตัว ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ 3 นาที



รูปที่ 4.13 ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 สรุปการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของ แลบกระดาศและสำหรับตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแลบกระดาศ

การหาสภาวะที่เหมาะสม	สภาวะที่ศึกษา	ช่วงที่ศึกษา
การตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของแลบกระดาศ	1. ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา (ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร)	3.5
	2. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา (องศาเซลเซียส)	90
	3. ศึกษาเวลาเหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา (นาทีก)	40
การตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยแลบกระดาศ	1. ศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี (มิลลิโมลาร์)	2.5
	2. ศึกษาค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา	5
	3. ศึกษาเวลาที่ เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา (นาทีก)	3

4.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของแถบกระดาษในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง

4.7.1 ผลการศึกษาความเที่ยงตรงของแถบกระดาษ

1) ผลการศึกษาการทำซ้ำของแถบกระดาษ

ศึกษาการทำซ้ำของแถบกระดาษ ทำการทดลองโดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดจำนวน 7 ซ้ำ ภายใต้สภาวะเดียวกัน จากนั้นอ่านค่าความเข้มสีบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker นำค่าความเข้มสีที่ได้ไปคำนวณหาค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ คือ 2.3 ซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

ตารางที่ 4.3 ผลการศึกษาการทำซ้ำของแถบกระดาษในการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดง

ครั้งที่	ค่าความเข้มสี
1	30
2	31
3	31
4	30
5	30
6	29
7	30
ค่าเฉลี่ย	30.1
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.7
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	2.3

2) ผลการศึกษาการทวนซ้ำของแถบกระดาษ

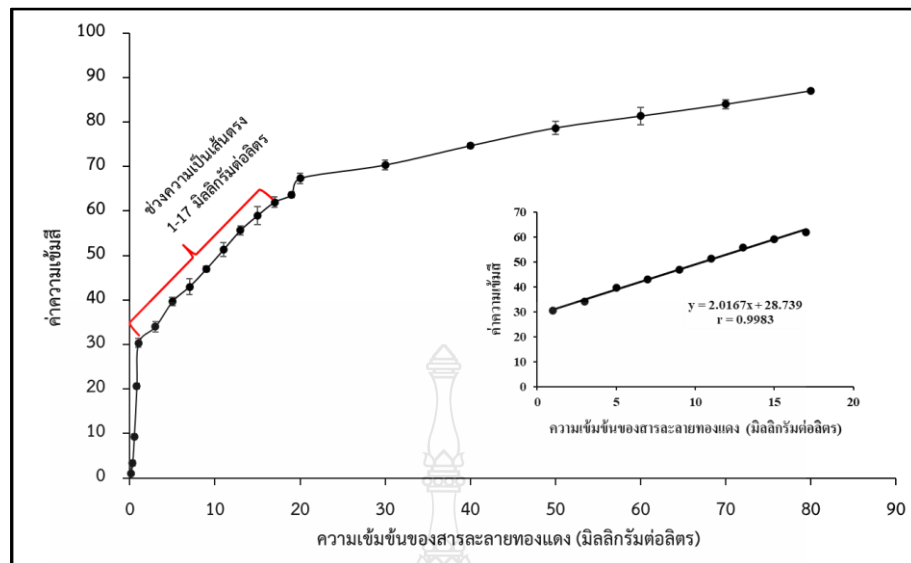
ศึกษาการทวนซ้ำของแถบกระดาษ การทดลองโดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดจำนวน 7 ซ้ำ ภายใต้สภาวะต่างกัน จากนั้นอ่านค่าความเข้มสีบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker นำค่าความเข้มสีที่ได้ไปคำนวณหาค่าร้อยละของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ คือ 4.2 ซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

ตารางที่ 4.4 ผลการศึกษาการทวนซ้ำของแถบกระดาษในการวิเคราะห์สารละลายไอออนทองแดง

ครั้งที่	ค่าความเข้มข้น
1	29
2	31
3	31
4	28
5	29
6	29
7	31
ค่าเฉลี่ย	29.7
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.3
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	4.2

4.7.2 ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง

ศึกษาความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่มีความเป็นเส้นตรง โดยตรวจวัดสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ที่ความเข้มข้น 0.1 0.3 0.5 0.8 1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 20 30 40 50 60 70 และ 80 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำการตรวจวัดภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมด้วยแถบกระดาษตรวจวัดที่สร้างขึ้น นำค่าความเข้มข้นที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง ผลการทดลองดังรูปที่ 4.13 พบว่า ช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง อยู่ในช่วง 1 ถึง 17 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.9983



รูปที่ 4.14 ผลการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนทองแดง

4.7.3 ผลการศึกษาความแม่นยำของแถบกระดาษ

ศึกษาความแม่นยำของแถบกระดาษสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดง ได้จากร้อยละการได้กลับคืน ทำการทดลองโดยใช้สารละลายไอออนทองแดง ที่ทราบความเข้มข้นเติมลงไปในตัวอย่างจริง ผลการทดลองดังตารางที่ 4.5 พบว่าร้อยละการได้กลับคืนในการวิเคราะห์ไอออนทองแดงอยู่ในช่วง 96 ถึง 104 ซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ สรุปได้ว่าแถบกระดาษตรวจวัดที่พัฒนาขึ้นมีความแม่นยำสูง

ตารางที่ 4.5 ผลการศึกษาความแม่นยำของแถบกระดาษ

ตัวอย่าง	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)			ร้อยละการได้
	ก่อนเติม	เติม	หลังเติม	กลับคืน
A	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.1 ± 0.2	101 ± 2.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.9 ± 0.3	99 ± 1.5
B	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.1 ± 0.2	101 ± 2.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	17.0 ± 0.3	100 ± 1.9
C	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.0 ± 0.1	100 ± 1.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.5 ± 0.2	97 ± 1.0
D	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.0 ± 0.1	99 ± 1.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.3 ± 0.2	96 ± 1.5
E	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.0 ± 0.2	100 ± 3.6
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.2 ± 0.2	95 ± 1.5

ตารางที่ 4.5 ผลการศึกษาความแม่นยำของแถบกระดาษ (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความเข้มข้น (มิลลิกรัมต่อลิตร)			ร้อยละการได้
	ก่อนเติม	เติม	หลังเติม	กลับคืน
F	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	6.9 ± 0.2	99 ± 2.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.7 ± 0.2	98 ± 1.5
G	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.1 ± 0.2	101 ± 2.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.4 ± 0.4	97 ± 2.4
H	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.0 ± 0.1	99 ± 1.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.3 ± 0.2	96 ± 1.0
I	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	7.0 ± 0.1	99 ± 1.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	16.5 ± 0.2	97 ± 0.2
j	ตรวจไม่พบ	1.0	1.0 ± 0.0	96 ± 0.0
	ตรวจไม่พบ	7.0	6.9 ± 0.2	99 ± 2.4
	ตรวจไม่พบ	17.0	17.7 ± 0.2	104 ± 1.5

4.7.4 ผลการศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบ

ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบสำหรับตรวจวัดสารละลายแบลงค์ (น้ำกลั่น) โดยการทำการทดลอง 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ด้วยแถบกระดาษตรวจวัดที่สร้างขึ้น นำค่าความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เพื่อนำมาคำนวณหาขีดจำกัดในการตรวจพบ ผลการทดลองดังตารางที่ 4.6 พบว่า แถบกระดาษตรวจวัดสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดง มีขีดจำกัดในการตรวจพบคือ 0.9 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.6 ผลการศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบของแถบกระดาษตรวจวัดในการตรวจวัดไอออนทองแดง

ครั้งที่	ค่าความเข้มข้นของแบลงค์
1	214
2	215
3	215
4	214
5	215
6	215
7	214
8	214
9	214
10	215
ค่าเฉลี่ย	214.5
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.5
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์	0.9

4.7.5 ผลการศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ

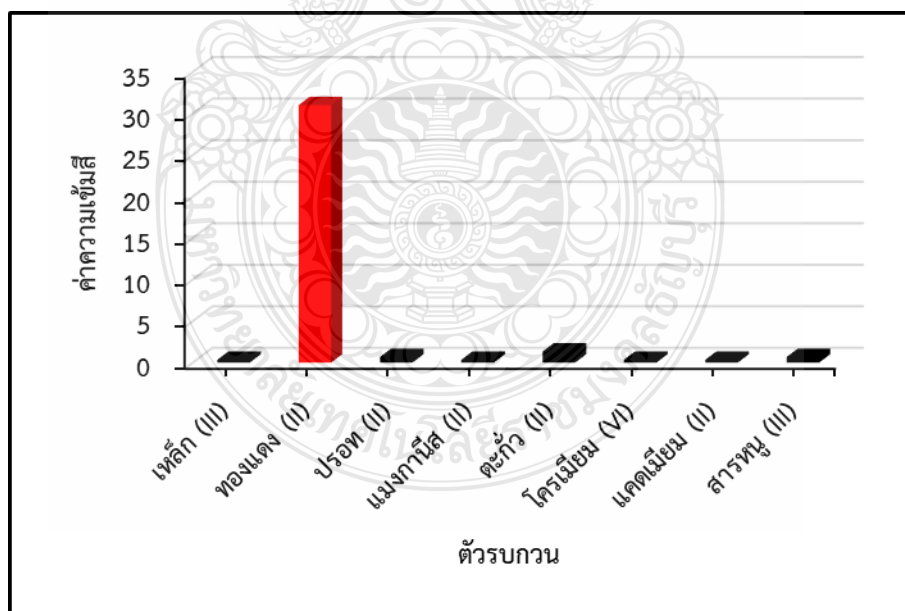
ศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณสำหรับตรวจวัดสารละลายแบลงค์ (น้ำกลั่น) โดยการทำการทดลอง 10 ซ้ำ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ด้วยแถบกระดาษตรวจวัดที่สร้างขึ้น นำค่าความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เพื่อนำมาคำนวณหาขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ ผลการทดลองดังตารางที่ 4.7 พบว่า แถบกระดาษตรวจวัดสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดง มีขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ คือ 2.6 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตารางที่ 4.7 ผลการศึกษาขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณของแถบกระดาษตรวจวัดในการตรวจวัดไอออนทองแดง

สารละลายมาตรฐาน	ไอออนทองแดง
ขีดจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	2.6
ความเที่ยง (ร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน)	6.0
ความถูกต้อง (ร้อยละการได้กลับคืน)	85

4.7.6 ผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจง

ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของแถบกระดาษโดยตรวจวัดไอออนที่คาดว่าจะมีอยู่ในน้ำดื่ม ได้แก่ เหล็ก แมงกานีส ตะกั่ว โครเมียม แคดเมียม สารหนู แบเรียม และ พรอท ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ที่ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองดังรูปที่ 4.14 พบว่า ตัวรบกวนที่คาดว่าจะมีอยู่ในน้ำดื่มไม่ส่งผลกระทบต่อการวิเคราะห์ที่ไอออนทองแดง



รูปที่ 4.15 ผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของแถบกระดาษตรวจวัด

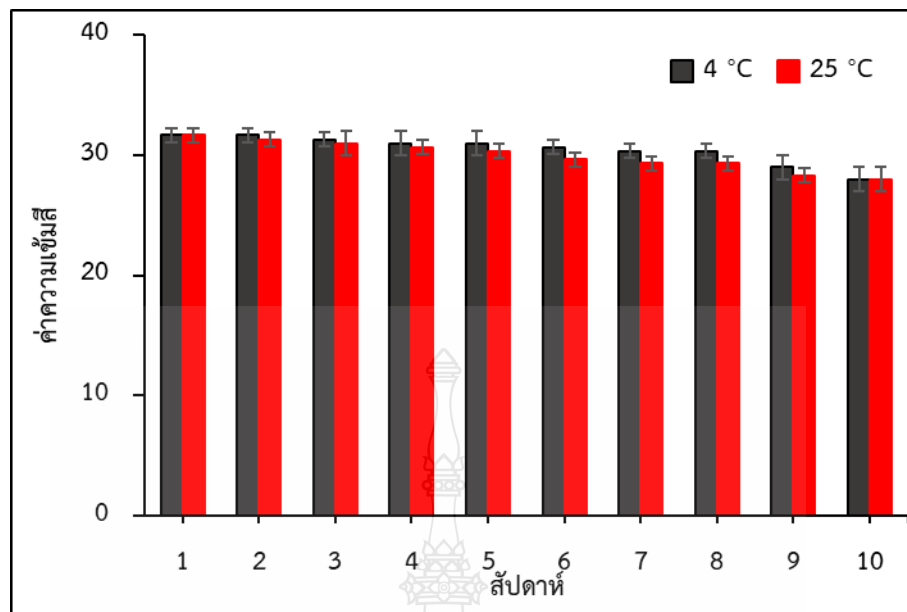
4.8 ผลการศึกษาความเสถียร

4.8.1 ผลการศึกษาความเสถียรของสารเคมี

ศึกษาความเสถียรของสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบไอออนทองแดง โดยสารเคมีที่ใช้สำหรับทดสอบจะเตรียมและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 และ 25 องศาเซลเซียส ทำการทดลองทุก ๆ สัปดาห์ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.15 พบว่า การเก็บสารเคมีที่ 4 และ 25 องศาเซลเซียส ให้การตอบสนองที่ลดลงเท่ากัน คือร้อยละ 12 แสดงว่าสามารถเก็บรักษาสารเคมีที่ใช้ในการตรวจวัดไอออนทองแดงได้ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 4.8 ผลการศึกษาความเสถียรของสารเคมีที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

สัปดาห์	4 องศาเซลเซียส	25 องศาเซลเซียส
	ค่าความเข้มข้น	ค่าความเข้มข้น
1	31.7 ± 0.6	31.7 ± 0.6
2	31.7 ± 0.6	31.3 ± 0.6
3	31.3 ± 0.6	31.0 ± 1.0
4	31.0 ± 1.0	30.7 ± 0.6
5	31.0 ± 1.0	30.3 ± 0.6
6	30.7 ± 0.6	29.7 ± 0.6
7	30.3 ± 0.6	29.3 ± 0.6
8	30.3 ± 0.6	29.3 ± 0.6
9	29.0 ± 1.0	28.3 ± 1.0
10	28.0 ± 1.0	28.0 ± 1.0



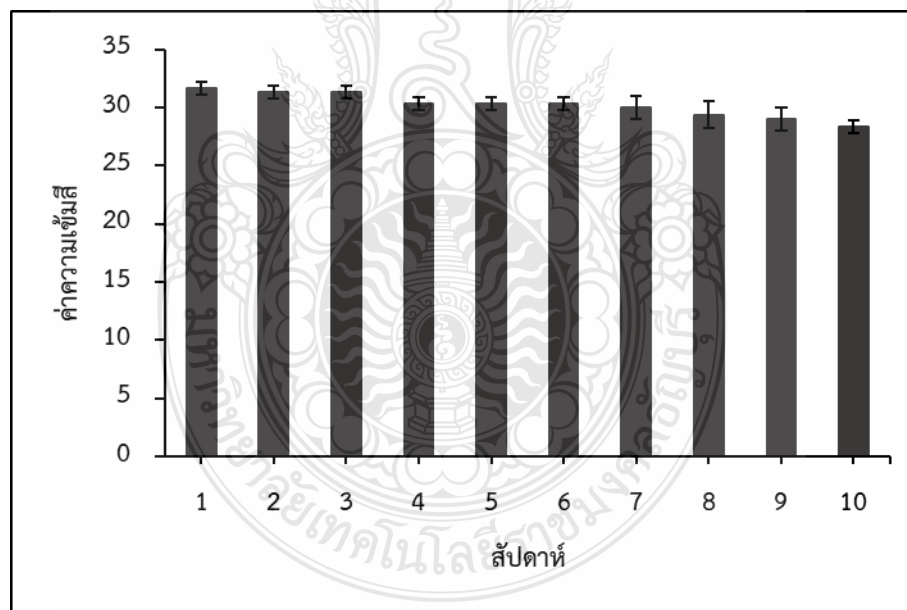
รูปที่ 4.16 ผลการศึกษาความเสถียรของสารเคมีที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

4.8.2 ผลการศึกษาอายุของแถบกระดาษ

ทำการศึกษาอายุของแถบกระดาษ โดยสร้างแถบกระดาษและเก็บแถบกระดาษไว้ในถุงพลาสติกปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง 25 องศาเซลเซียส และจะทำการตรวจวัดไอออนทองแดงทุก ๆ สัปดาห์ โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.16 พบว่า เมื่อระยะเวลาผ่านไป การตอบสนองของแถบกระดาษ จากสัปดาห์ที่ 1 ถึงสัปดาห์ที่ 10 ค่าความเข้มข้นที่ได้จากผลิตภัณฑ์ลดลงร้อยละ 11 เนื่องจากเมื่อระยะเวลาผ่านไปกระดาษที่ถูกตรึงด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาที่ได้ทำการเตรียมและเก็บไว้เกิดความชื้นขึ้น เมื่อมีความชื้นของผลิตภัณฑ์จึงถูกเจือจางลงความเข้มข้นจึงลดลง ดังนั้นควรเก็บแถบกระดาษที่ตรึงด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาไว้ในโถดูดความชื้น (desiccator)

ตารางที่ 4.9 ผลการศึกษาอายุของแถบกระดาษที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

สัปดาห์	ค่าความเข้มข้น
1	31.3 ± 0.6
2	31.3 ± 0.6
3	31.0 ± 1.0
4	31.0 ± 1.0
5	31.0 ± 1.0
6	30.0 ± 1.0
7	29.3 ± 1.5
8	29.0 ± 1.5
9	29.0 ± 1.0
10	28.0 ± 1.0



รูปที่ 4.17 ผลการศึกษาอายุของแถบกระดาษที่ใช้สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

4.9 ผลการวิเคราะห์หาไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม

เมื่อได้แถบกระดาษสำหรับตรวจวัด และสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดงแล้ว นำแถบกระดาษที่สร้างขึ้นปตรวจวัดหาไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่มยี่ห้อต่าง ๆ จำนวน 10 ตัวอย่าง โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ใช้ตัวอย่างจริงแทนสารละลายมาตรฐานของไอออนทองแดง จากนั้นนำไปทดสอบความเข้มข้นที่เกิดขึ้น นำค่าความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่ได้จากสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน และเปรียบเทียบผลของแถบกระดาษตรวจวัดกับผลที่ได้จากวิธี in-house method TE-CH-126 based on standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA, WEF, 23rd edition 2017, part 3030E by ICP-MS การทดลองดังตารางที่ 4.10 พบว่าให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน คือ ตรวจไม่พบการปนเปื้อนของไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำทุกตัวอย่าง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า อุปกรณ์ตรวจวัดแบบแถบกระดาษที่พัฒนาขึ้น สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่มได้จริง

ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์หาไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม ด้วยอุปกรณ์แถบกระดาษตรวจวัดที่พัฒนาขึ้นและเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน

ตัวอย่าง	ผลการทดสอบ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	
	แถบกระดาษ	ICP-MS
A	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
B	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
C	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
D	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
E	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
F	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
G	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
H	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
I	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ
J	ตรวจไม่พบ	ตรวจไม่พบ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาแถบกระดาษ สำหรับการตรวจหาปริมาณไอออนทองแดง โดยการสังเคราะห์เซนเซอร์ทางเคมีโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน บี จากนั้นนำอนุพันธ์โรดามีน บี ไปปรับปรุงผิวหน้าของแถบกระดาษที่ตรึงด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา และใช้สมาร์ทโฟนเป็นตัวตรวจวัดเพื่อตรวจหาปริมาณไอออนทองแดงในตัวอย่างน้ำดื่ม ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะระหว่างไอออนทองแดงกับสารสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน บี เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารเชิงซ้อนสีชมพู จากนั้นนำแถบกระดาษไปถ่ายภาพภายในกล่องทึบแสงโดยใช้สมาร์ทโฟน และอ่านค่าความเข้มสีด้วยแอปพลิเคชัน Color Picker คำนวณหาความเข้มข้นของไอออนทองแดงได้จากค่าความเข้มสีจากสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐานระหว่างค่าความเข้มสี และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานไอออนทองแดง

ขั้นตอนแรกทำการสร้างแถบกระดาษตรวจวัด ที่มีขนาด 5×40 มิลลิเมตร เป็นฐานสำหรับจับ โดยมีบริเวณตรวจวัดขนาด 5×5 มิลลิเมตร และกล่องทึบแสงสำหรับถ่ายภาพมีขนาด $50 \times 50 \times 100$ มิลลิเมตร และมีช่องวงกลมสำหรับใช้ในการถ่ายภาพขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร ภายในกล่องมีหลอดไฟ LED แสงสีขาว ด้านล่างมีช่องสำหรับใส่แถบกระดาษสำหรับตรวจวัดมีขนาด 10×5 มิลลิเมตร

ขั้นต่อไปทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนบริเวณตรวจวัดของแถบกระดาษ พบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนซิลิกา เท่ากับ 3.5 ร้อยละโดยน้ำหนักต่อปริมาตร โดยใช้อุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการตรึง คือ 40 นาที ในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกา

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมในการตรึงอนุภาคนาโนซิลิกาบนแถบกระดาษแล้ว จึงทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ไอออนทองแดงด้วยแถบกระดาษ พบว่า ปริมาตรที่เหมาะสมของสารละลายในบริเวณตรวจวัด คือ 8 ไมโครลิตร ความเข้มข้นที่เหมาะสมของอนุพันธ์โรดามีน บี เท่ากับ 2.5 มิลลิโมลาร์ ค่าความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 5 และเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ 3 นาที

เมื่อทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการศึกษาประสิทธิภาพของแถบกระดาษในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง พบว่า แถบกระดาษที่พัฒนาขึ้นมีความเที่ยงสูง มีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์น้อยกว่าเกณฑ์กำหนด คือ ร้อยละ 2.3 และ 4.2 มีช่วงความเป็นเส้นตรง 1 ถึง 17

มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.9983 ชีตจำกัดในการตรวจพบ เท่ากับ 0.9 มิลลิกรัมต่อลิตร ชีตจำกัดในการตรวจพบเชิงปริมาณ เท่ากับ 2.6 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีความถูกต้องสูง โดยสามารถคำนวณได้จากร้อยละการได้กลับคืน ร้อยละการได้กลับคืนของการตรวจวัดไอออนทองแดง เท่ากับ 96 ถึง 104 มีความจำเพาะเจาะจงสูง โดยมีอายุการใช้งานของแถบกระดาษที่เก็บรักษาไว้ที่ อุณหภูมิห้องประมาณ 10 สัปดาห์ สารเคมีมีความเสถียรเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 และ 25 องศาเซลเซียส มีการตอบสนองที่ลดลงเท่ากัน คือร้อยละ 12 ในระยะเวลา 10 สัปดาห์

และสุดท้ายนำแถบกระดาษที่ได้พัฒนาขึ้นไปทำการวิเคราะห์หาไอออนทองแดงในตัวอย่างจริง โดยตัวอย่างที่ใช้เป็นน้ำดื่ม และน้ำแร่ยี่ห้อต่าง ๆ เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากวิธี in-house method TE-CH-126 based on standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA, WEF, 23rd edition 2017, part 3030E by ICP-MS พบว่า ได้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษที่ได้พัฒนาขึ้นนั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดหาปริมาณไอออนทองแดงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การตรวจวัดไอออนทองแดงของสารละลายอนุพันธ์โรดามีน บี จำเป็นต้องควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง เนื่องจากอนุพันธ์โรดามีน บี ที่สังเคราะห์ขึ้น มีความไวต่อค่าความเป็นกรด หากไม่มีการควบคุมอาจส่งผลให้การแปลผลเกิดความผิดพลาดได้

5.2.2 การเก็บรักษาแถบกระดาษสำหรับตรวจวัดหลังจากการตรึงด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา ควรเก็บไว้ที่ไม่มีความชื้นในโถดูดความชื้น เนื่องจากความชื้นจะทำให้แถบกระดาษที่นำมาตรวจวัดไม่มีความเสถียรสีของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนแถบกระดาษจะไม่สม่ำเสมอ

บรรณานุกรม

- [1] M. C. Linder and M. Hazegh-Azam, "Copper biochemistry and molecular biology," *Am J Clin Nutr*, vol. 63, no. 5, pp. 797S-811S, May 1996.
- [2] R. Uauy, M. Olivares, and a. M. Gonzalez, "Essentiality of copper in humans," *Nutr Rev*, vol. 45, no. 6, pp. 176-780, Jun 1987.
- [3] C. Long, J. H. Hu, Q. Q. Fu, and P. W. Ni, "A new colorimetric and fluorescent probe based on Rhodamine B hydrazone derivatives for cyanide and Cu^+ in aqueous media and its application in real life," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 219, pp. 297-306, Aug 2019.
- [4] Y. Wang, Y. Zhu, S. Yu, and C. Jiang, "Fluorescent carbon dots: rational synthesis, tunable optical properties and analytical applications," *RSC Advances*, vol. 7, no. 65, pp. 40973-40989, 2017.
- [5] M. Royzen, Z. Dai, and a. J. W. Canary, "Ratiometric Displacement Approach to Cu(II) Sensing by Fluorescence," *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 127, pp. 1612-1613, 2005.
- [6] A. Tarozzi, "Oxidative Stress in Neurodegenerative Diseases: From Preclinical Studies to Clinical Applications," *J Clin Med*, vol. 9, no. 4, Apr 2020.
- [7] D. J. Waggoner, T. B. Bartnikas, and J. D. Gitlin, "The Role of Copper in Neurodegenerative Disease," *Neurobiology of Disease* vol. 6, pp. 221-230, Apr 1999.
- [8] H. Wang et al., "Signal-on electrochemical detection of antibiotics at zeptomole level based on target-aptamer binding triggered multiple recycling amplification," *Biosens Bioelectron*, vol. 80, pp. 471-476, Jun 2016.
- [9] S. Sarkar, S. Roy, A. Sikdar, R. N. Saha, and S. S. Panja, "A pyrene-based simple but highly selective fluorescence sensor for Cu^{2+} ions via a static excimer mechanism," *Analyst*, vol. 138, no. 23, pp. 7119-7126, Dec 2013.
- [10] L. Li, L. D. Pan, Y. Wu, H. Wang, Y. Gu, and T. Zuo, "Patterns and challenges in the copper industry in China," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 127, pp. 1-7, 2017.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [11] D. Dong, A. Tukker, and E. V. d. Voet, "Modeling copper demand in China up to 2050: A business-as-usual scenario based on dynamic stock and flow analysis," *Journal of Industrial Ecology*, vol. 23, no. 6, pp. 1363-1380, 2019.
- [12] C. Gao, H. Na, M. Tian, Z. Ye, and Z. Qi, "Analyzing Structure and Driving Force of Steel Consumption in China," *Journal of Environmental Accounting and Management*, vol. 6, no. 1, pp. 33-45, 2018.
- [13] "Guidelines for Drinking-water Quality," World Health Organization (WHO), vol. 1, pp. 335-337, 2008.
- [14] L. Romero-Cano, A. I. Zárate-Guzmán, F. Carrasco-Marín, and L. V. González-Gutiérrez, "Electrochemical detection of copper in water using carbon paste electrodes prepared from bio-template (grapefruit peels) functionalized with carboxyl groups," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 837, pp. 22-29, 2019.
- [15] E. Flores et al., "An electrochemical sensor for the determination of Cu(II) using a modified electrode with ferrocenyl crown ether compound by square wave anodic stripping voltammetry," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 251, pp. 433-439, 2017.
- [16] M. Saleem and a. A. Lee, "Selective fluorescence detection of Cu^{2+} in aqueous solution and living cells," *Journal of Luminescence*, vol. 145, pp. 843-848, 2014.
- [17] J. Gao et al., "An Ultrasensitive Fluorescence Sensor with Simple Operation for Cu^{2+} Specific Detection in Drinking Water," *ACS Omega*, vol. 3, no. 3, pp. 3045-3050, Mar 2018.
- [18] K. Supong and P. Usapein, "Reliable determination of copper complex ions in synthetic wastewater using flame atomic absorption spectrophotometry," *Water Sci Technol*, vol. 79, no. 5, pp. 833-841, Mar 2019.
- [19] T. S. Neri, D. P. Rocha, R. A. A. Muñoz, N. M. M. Coelho, and A. D. Batista, "Highly sensitive procedure for determination of Cu(II) by GF AAS using single-drop microextraction," *Microchemical Journal*, vol. 147, pp. 894-898, 2019.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [20] L. A. Escudero, S. Cerutti, R. A. Olsina, J. A. Salonia, and J. A. Gasquez, "Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination," *J Hazard Mater*, vol. 183, no. 1-3, pp. 218-223, Nov 2010.
- [21] J. J. Fei et al., "Preparation of a novel amino functionalized ion-imprinted hybrid monolithic column for the selective extraction of trace copper followed by ICP-MS detection," *Anal Chim Acta*, vol. 1162, p. 338477, Jun 2021.
- [22] S. Chaiyo, W. Siangproh, A. Apilux, and O. Chailapakul, "Highly selective and sensitive paper-based colorimetric sensor using thiosulfate catalytic etching of silver nanoplates for trace determination of copper ions," *Anal Chim Acta*, vol. 866, pp. 75-83, Mar 2015.
- [23] L. O. Onca, J. C. P. de Souza, I. G. N. Dos Santos, E. S. Santos, S. M. Soares, and Phgd. Diniz, "A new highly selective colorimetric Schiff base chemosensor for determining the copper content in artisanal cachacas," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 243, p. 118783, Dec 2020.
- [24] V. Chandrasekhar et al., "Novel chemosensor for the visual detection of copper(II) in aqueous solution at the ppm level," *Inorg Chem*, vol. 51, no. 16, pp. 8664-8666, Aug 2012.
- [25] K. WANG, D. GUO, B. JIANG, and Y. LIU, "Highly selective fluorescent chemosensor for Na⁺ based on pyrene-modified calix[4]arene derivative " *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 52, no. 4, pp. 513-517, Apr 2009.
- [26] J. B. Chae, D. Yun, H. Lee, H. Lee, K. T. Kim, and C. Kim, "Highly Sensitive Dansyl-Based Chemosensor for Detection of Cu(2+) in Aqueous Solution and Zebrafish," *ACS Omega*, vol. 4, no. 7, pp. 12537-12543, Jul 2019.
- [27] Q. Huang, Y. T. Chen, Y. W. Ren, Z. Y. Wang, Y. X. Zhu, and a. Y. Zhang, "A rapid and naked-eye visible rhodamine 6G-based chemosensor for sensitive detection

บรรณานุกรม (ต่อ)

- of copper(II) ions in aqueous solution," *Anal. Methods*, , vol. 10, pp. 5731-5737, Nov 2018.
- [28] A. MAJI, S. LOHAR, S. P. and, and P. CHATTOPADHYAY, "A new rhodamine based 'turn-on' Cu^{2+} ion selective chemosensor in aqueous system applicable in bioimaging," *J. Chem. Sci*, vol. 129, no. 9, pp. 1423-1430, Sep 2017.
- [29] H. H. Wang, L. Xue, Z. J. Fang, G. P. L. and, and H. Jiang, "A colorimetric and fluorescent chemosensor for copper ions in aqueous media and its application in living cells," *New J. Chem*, vol. 34, pp. 1239-1242, Apr 2010.
- [30] D. Rena, Y. Liua, X. Liub, Z. Li , H. Li , and X. F. Yang, "Spirohydrazine rhodamine as a fluorescent chemodosimeter for the selective detection of Cu(II) ions and its application in live cell imaging," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, pp. 2321-2328, Sep 2018.
- [31] R. Arumugaperumal, V. Srinivasadesikan, M. C. Lin, M. Shellaiah, T. Shuklaa, and a. H. C. Lin, "Facile rhodamine-based colorimetric sensors for sequential detections of Cu (II) ion and pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) anion," *J. Name*, vol. 00, pp. 1-3, Jan 2013.
- [32] C. Yu, J. Zhang, R. Wang, and L. Chen, "Highly sensitive and selective colorimetric and off-on fluorescent probe for Cu^{2+} based on rhodamine derivative," *OrgBiomol Chem*, vol. 8, no. 23, pp. 5277-5279, Dec 2010.
- [33] O. Sunnapu, N. G. Kotla, B. Maddiboyina, S. Singaravadivel, and a. G. Sivaraman, "A rhodamine based "turn-on" fluorescent probe for Pb(II) and live cell imaging," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 656-660, Dec 2016.
- [34] L. Kai, X. Yu, T. AiJun, and a. T. Zhong, "Readily accessible rhodamine B-based photoresponsive material," *Sci China Chem*, vol. 57, no. 2, pp. 248-251, Feb 2014.
- [35] L. YUAN, W. LIN, K. ZHENG, and A. S. ZHU, "FRET-Based Small-Molecule Fluorescent Probes: Rational Design and Bioimaging Applications," *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, vol. 46, no. 7, pp. 1462-1473, Feb 2013.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [36] F. A. C. a. G. Wilkinson, "Advanced inorganic chemistry " A Comprehensive Text, 1930.
- [37] "TOXICOLOGICAL PROFILE FOR COPPER," Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Sep 2004.
- [38] "Dietary Supplement Health and Education Act 1994," Future Food legislation: Functional Food, 1994.
- [39] J. Meng et al., "Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure," Chemosphere, vol. 180, pp. 93-99, Aug 2017.
- [40] T. Losak et al., "Nitrogen fertilization does not affect micronutrient uptake in grain maize (*Zea mays*L.)," Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science, vol. 61, no. 6, pp. 543-550, 2011.
- [41] B. J. Chrisfield, H. Hopfer, and R. J. Elias, "Impact of copper-based fungicides on the antioxidant quality of ethanolic hop extracts," Food Chem, vol. 355, p. 129551, Sep 2021.
- [42] V. Husak, "Copper and Copper-Containing Pesticides: Metabolism, Toxicity and Oxidative Stress," Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, vol. 2, no. 1, pp. 38-50, 2015.
- [43] L. GiusTL, Y.-L. YANG, C. N. HEWITT, J. HAMILTON-TaYLOR, and a. W. DAVtSON, "THE SOLUBILITY AND PARTITIONING OF ATMOSPHERICALLY DERIVED TRACE METALS IN ARTIFICIAL AND NATURAL WATERS: A REVIEW," Atmospheric Environment, vol. 27A, no. 10, pp. 1567-1578, Dec 1993.
- [44] J. O. Nriagu, "A global assessment of natural sources of atmospheric," Nature, vol. 338, pp. 47-48, Mar 1989.
- [45] J. O. Nriagu and J. M. Pacyna, "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals," Nature, vol. 333, no. 6169, pp. 134-139, May 1988.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [46] M. Ince, O. K. Ince, and A. Onal, "Exposure to copper and risk assessment for human health via consumption of alcoholic beverages," *J Food Sci Technol*, vol. 58, no. 2, pp. 510-519, Feb 2021.
- [47] J. Nölte, "Pollution source analysis of river water and sewage sludge," *Environmental Technology Letters*, vol. 9, no. 8, pp. 857-868, 1988.
- [48] J. Perwak et al., "An Exposure and Risk Assessment for Copper," United States Environmental Protection Agency, Sep 1980.
- [49] R. A. ISAAC et al., "Corrosion in Drinking Water Distribution Systems: A Major Contributor of Copper and Lead to Wastewaters and Effluents," *Environ. Sci. Technol*, vol. 31, no. 11, pp. 3198-3203, 1997.
- [50] W. Wisawapipat, "Remediation technologies of heavy metal contaminated soils using phosphate materials," *KHON KAEN AGR. J*, vol. 40, pp. 373-378, 2012.
- [51] F. Mortazavi and A. J. -Javid, "Acute Renal Failure due to Copper Sulfate Poisoning; a Case Report," *Case Report*, vol. 19, no. 1, pp. 75-78, Mar 2009.
- [52] C. Rubio, A. J. Gutierrez, C. Revert, J. I. Reguera, A. Burgos, and A. Hardisson, "Daily dietary intake of iron, copper, zinc and manganese in a Spanish population," *Int J Food Sci Nutr*, vol. 60, no. 7, pp. 590-600, Nov 2009.
- [53] P. A. Cotton, A. F. Subar, J. E. Friday, and A. Cook, "Dietary sources of nutrients among US adults, 1994 to 1996," *J Am Diet Assoc*, vol. 104, no. 6, pp. 921-930, Jun 2004.
- [54] M. Olivares and R. Uauy, "Copper as an essential nutrient," *Am J Clin Nutr*, vol. 63, no. 5, pp. 791S-796S, May 1996.
- [55] "Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc " National Academy of Sciences, pp. 224-251, 2000.
- [56] J. Mendes, "Oral Hydration in Older Adults," *AJN*, vol. 106, no. 6, pp. 40-48, 2006.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [57] H. K. Chuttani, P.S. Gupta, S. Gulati, and D. N. Gupta, "Acute Copper Sulfate Poisoning," vol. 39, pp. 849-854, Nov 1965.
- [58] W. Jantsch, K. Kulig, and B. H. Rumack, "MASSIVE COPPER SULFATE INGESTION RESULTING IN HEPATOTOXICITY," CLINICAL TOXICOLOGY, vol. 22, no. 6, pp. 585-588, 1984.
- [59] S.K. AGARWAL, S.C. TIWARI, and S. C. DASH, "Spectrum of poisoning requiring haemodialysis in a tertiary care hospital in India," The International Journal of Artificial Organs, vol. 16, no. 16, pp. 20-22, 1993.
- [60] F. Pizarro, M. Olivares, V. Gidi, and a. M. Araya, "The Gastrointestinal Tract and Acute Effects of Copper in Drinking Water and Beverages " REVIEWS ON ENVIRONMENTAL HEALTH, vol. 14, no. 4, pp. 231-237, 1999.
- [61] L. Knobeloch et al., "Gastrointestinal upsets associated with ingestion of copper-contaminated water," Environ Health Perspect, vol. 102, no. 11, pp. 958-961, Nov 1994.
- [62] K. Saravu, J. ose, M. N. Bhat, B. Jimmy, and B. A. Shastry, "Acute ingestion of coppersulphate: A review on its clinical manifestations and management," Indian Journal of Critical Care Medicine, vol. 11, no. 2, pp. 74-80, 2007.
- [63] H. N. Kim, M. H. Lee, H. J. Kim, J. S. Kim, and J. Yoon, "A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spirolactam ring-opening to sensing ions," Chem Soc Rev, vol. 37, no. 8, pp. 1465-1472, Aug 2008.
- [64] W. K. Tomazelli Coltro, C. M. Cheng, E. Carrilho, and D. P. de Jesus, "Recent advances in low-cost microfluidic platforms for diagnostic applications," Electrophoresis, vol. 35, no. 16, pp. 2309-2401, Aug 2014.
- [65] Y. Sameenoi, P. N. Nongkai, S. Nouanthavong, C. S. Henry, and D. Nacapricha, "One-step polymer screen-printing for microfluidic paper-based analytical device (μpPAD) fabrication," Analyst, vol. 139, no. 24, pp. 6580-6588, Dec 2014.

บรรณานุกรม (ต่อ)

- [66] A. K. Yetisen, M. S. Akram, and C. R. Lowe, "Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices," *Lab Chip*, vol. 13, no. 12, pp. 2210-2251, Jun 2013.
- [67] A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte, and G. M. Whitesides, "Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 46, no. 8, pp. 1318-1320, 2007.
- [68] G. M. Fernandes, J. de Sousa, J. Petrucci, and A. D. Batista, "Paper-based analytical device for colorimetric detection of Cu^{2+} in Brazilian sugarcane spirits by digital image treatment," *Microchemical Journal*, vol. 159, 2020.
- [69] E. Evans, E. F. Gabriel, T. E. Benavidez, W. K. Tomazelli Coltro, and C. D. Garcia, "Modification of microfluidic paper-based devices with silica nanoparticles," *Analyst*, vol. 139, no. 21, pp. 5560-5567, Nov 2014.
- [70] R. S. Fernandes, I. M. Raimundo, and M. F. Pimentel, "Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 577, pp. 1-7, 2019.
- [71] H. Kim, S. Wang, and Y. Son, "Synthesis and Properties of Novel Rhodamine 6 G Fluorescent Dye Compound," *Textile Coloration and Finishing*, vol. 24, no. 3, pp. 153-157, 2012.
- [72] I. Taverniers, M. D. Loose, and E. V. Bockstaele, "Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, no. 8, pp. 535-552, 2004.
- [73] K.E. JARVIS,, A.L. GRAY & R.S. Houk, eds. 1992. Sample preparation for ICP-MS. Chapter 7 in *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie & Son, Ltd., Glasgow & London, U.K.
- [74] H. Zhi-Qiang, L. Ming, L. Ming-Dong, Z. Wen-Ming, L. Guang-Ke, "A highly sensitive fluorescent acidic pH probe based on rhodamine B diethyl-2-aminobutenedioate conjugate and its application in living cells," *Dyes and Pigments*, vol. 96, no. 1, pp. 71-75, 2013.

ภาคผนวก





Silica nanoparticle–modified paper strip–based new rhodamine B chemosensor for highly selective detection of copper ions in drinking water

Tadcha Sannok¹ · Kanokorn Wechakorn¹ · Jongjit Jantra² · Netnapit Kaewchoay¹ · Siriwan Teepoo¹

Received: 17 March 2023 / Revised: 27 April 2023 / Accepted: 12 May 2023
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

A new rhodamine B derivative (RDB) was synthesized and utilized for the colorimetric detection of copper ions (Cu^{2+}). This chemosensor utilized a paper strip as a support and a smartphone as a detector for on-site quantitative detection of Cu^{2+} in water samples. Silica nanoparticles (SiNPs) were investigated as the modifier nanoparticles to achieve uniform color on the paper strip and showed a color response 1.9-fold higher than the one without SiNPs. The RDB chemosensor-based paper strip provided high selectivity toward Cu^{2+} with a detection limit of 0.7 mg/L, and the working concentrations for Cu^{2+} ranged from 1 to 17 mg/L. Parallel analyses of eight drinking water samples were conducted by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. The results were in good agreement, indicating the practical reliability of the established method with a short assay time and high selectivity. These indicate its great potential for on-site detection of Cu^{2+} .

Keywords Copper ions · Rhodamine B · Paper strip · Silica nanoparticles · Chemosensor · Smartphone

Introduction

Copper (Cu^{2+}), a common heavy metal ion, is an essential nutrient for the human body [1]. Cu^{2+} plays an important role in various physiological processes, such as the growth of new blood vessels, the development of the brain and nervous system, and the maintenance of a healthy and effective immune response [2]. Moreover, Cu^{2+} is an essential cofactor in oxidative and reductase enzymes such as cytochrome oxidase, superoxide dismutase, and tyrosinase [3]. However, excessive intake of Cu^{2+} is deleterious to human health, causing kidney damage, vomiting, convulsions, bone abnormality, Alzheimer's disease, Menkes and Wilson's diseases, prion diseases, and even death [4]. Cu^{2+} is found in different types of food such as beef, pork, organ meats, nuts and seeds, chocolate, and shellfish [5, 6]. In the environment, the

contamination of Cu^{2+} can generally occur in surface water, groundwater, seawater, and drinking water [7–9]. Because of its toxicity, the World Health Organization (WHO) has recommended the maximum allowable concentration of Cu^{2+} in drinking water at 2 mg/L [10]. Thus, the detection of Cu^{2+} is highly significant for the safety and high quality of drinking water. To detect this metal ion, many conventional methods have been developed, such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [11], atomic absorption spectroscopy (AAS) [12], inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [13], fluorescence spectrometry [14], colorimetric sensor [15], and electrochemical detection [16]. Although these methods allow high sensitivity and accuracy, such methods require expensive equipment, skilled operation, complicated procedures, and laborious operations, which are unsuitable for on-site analysis.

To overcome the limitations of the conventional methods, a paper-based device (PAD) has been developed [17–19]. The PAD has experienced rapid growth over the past decade because of its simplicity, low cost, and capability for on-site detection [20, 21]. The chromatography paper has been recently utilized as a support for PAD fabrication. Several platforms of PAD including microfluidic PAD (μ PAD), lateral flow assays, and paper strip have been previously

✉ Siriwan Teepoo
siriwan@mail.rmutt.ac.th

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thanyaburi 12110, Pathum Thani, Thailand

² King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Prince of Chumphon, Chumphon 86160 Pathiu, Thailand

reported for application as analytical tools [22]. The semi-quantitative and quantitative signal measurements of PADs were achieved using various detection methods such as electrochemical [23], colorimetric [24], fluorescence [25], and chemiluminescence [26].

During the last few decades, various analytical methods have been reported for the detection of Cu^{2+} . Among these methods, chemosensors have been widely applied for the detection of Cu^{2+} due to their operational simplicity, high sensitivity, and selectivity [27–29]. Chemosensor design requires small molecules that react specifically with target analytes [30]. Colorimetric and/or fluorescent change subsequently occurs after the intermolecular interactions between the receptors and targets [31]. To achieve high selectivity of Cu^{2+} detection, a large number of small molecule fluorescent or colorimetric probes have been reported. Rhodamine and its derivatives have been widely used to design optical chemosensors for Cu^{2+} detection [32]. The rhodamine derivatives are present in two forms: ring-closed spirolactam form and ring-opened form [33]. The closed form of spirolactam is colorless and non-fluorescent [33], whereas the ring-opened form produces a pink color and strong fluorescence when it interacts with Cu^{2+} [34]. This causes the rhodamine derivatives to gain great attention in the development of “turn-on” chemosensors. Maji and co-workers previously reported the synthesis of a salicylaldehyde appended rhodamine hydrazone derivative for selective Cu^{2+} detections [35]. Huang et al. developed a new chemosensor to detect Cu^{2+} based on a rhodamine 6G derivative by a hydrazone formation of rhodamine 6G hydrazide with pyridoxal hydrochloride [36]. Ren et al. proposed the use of a rhodamine derivative with spirohydrazine as the recognition unit for Cu^{2+} determination [37]. Moreover, other colorimetric probes have been reported to detect Cu^{2+} . Sawminathan et al. [38] presented a colorimetric chemosensor based on quinazolinone-isophorone to detect Cu^{2+} in the aqueous acetonitrile solution. Mohanasundaram et al. [39] have reported a chemosensor using a pyridine receptor for the selective detection of Cu^{2+} . The color of this receptor converts from vapid to yellow and cyan under normal light and UV light with Cu^{2+} , respectively. Other colorimetric probes, pyrazole derivatives, were applied for the detection of Cu^{2+} . Receptors had a color change from colorless to yellowish brown after Cu^{2+} addition [40]. However, most of the previous works have demonstrated the detection of Cu^{2+} in an aqueous solution, which was not enabled for on-site analysis.

Here, in this work, a new rhodamine derivative (RDB probe) was synthesized and applied as a high selective probe for Cu^{2+} analysis on a paper strip. Normally, the application of the color solution on paper support results in less color intensity observation than its visible color in an aqueous solution because the color solution

product could be lost in the porous of fiber cellulose structure. Several crucial advantages of silica nanoparticles (SiNPs), such as large surface area, ease of functionalization and white color nanoparticles, were integrated applications for PAD fabrication. Thus, the chemosensor-based paper strip was developed by using SiNPs to increase the sensitivity of the assay in this work. To the best of our knowledge, this is the first time for the detection of Cu^{2+} based-new RDB chemosensor using a SiNP-modified paper strip with a smartphone platform and its application for on-site Cu^{2+} detection in drinking water samples. The scheme of a new RDB probe synthesis is shown in Fig. 1.

The proposed method demonstrated a high selectivity for Cu^{2+} detection with the low detection limit at 0.7 mg/L due to a new RDB probe on the SiNP-modified paper strip.

Materials and methods

Reagents and equipment

Copper (II) chloride was acquired from Ajax Finechem (Taren Point, Australia). Rhodamine B (3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde) and tetraethyl orthosilicate were obtained from Sigma-Aldrich (St Louis, USA). Hydrazine hydrate was acquired from LOBA CHEMIE Mumbai, India. Ammonium hydroxide was purchased from RCI Labscan (Bangkok, Thailand). All other chemicals used were analytical grade. The paper strip was fabricated from chromatography paper no. 4 (GE Healthcare Life Sciences, Buckinghamshire, UK). The photograph was taken by a smartphone model iPhone 6 s Plus (CA, USA). The Color Picker application was downloaded from the App Store. The custom-made photo box (5 × 5 × 10 cm) contained white LED lamps.

The smartphone was placed in a holder of the custom-made photo box. The distance between the smartphone camera and the paper strip was fixed at 8 cm. The particle size of the nanoparticles was measured by dynamic light scattering (DLS) (Delsa Nano C, CA, USA). A field-emission scanning electron microscope and an energy-dispersive x-ray spectrometer (FESEM–EDS) model JEOL-JEM3100F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) were used to investigate the obtained nanoparticles. An inductively couple plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) was purchased from PerkinElmer Inc. (Perkin Elmer Optima 4300 DV, MA, USA). The size and shape of the nanoparticles were characterized using a transmission electron microscope (TEM) JEM-1400 (JEOL Ltd, Tokyo, Japan). A nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR; JEOL-JNM-ECZR 500 MHz) was obtained from JEOL Ltd., Tokyo, Japan.

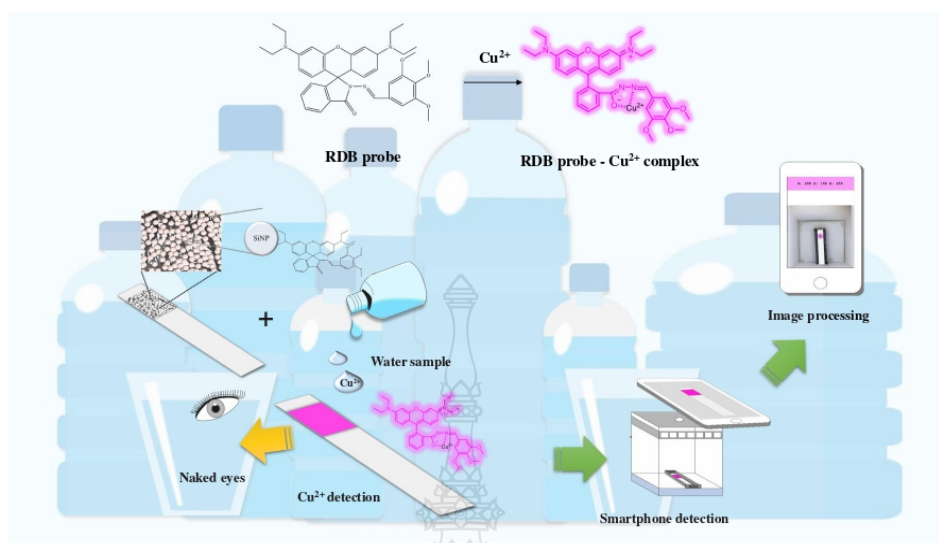


Fig. 1 Schematic of the SiNP-modified paper strip-based chemosensor with a smartphone platform for detecting Cu^{2+} in drinking water

Synthesis of SiNPs

The SiNPs were synthesized according to the previous method [41]. Briefly, 2 mL of ammonium hydroxide and 30 mL of ethanol were mixed with 0.5 mL of deionized (DI) water in a round-bottom flask. The mixed solution was then stirred vigorously for 15 min at 70 °C before adding 0.015 mol tetraethyl orthosilicate. The solution was then refluxed at 70 °C for 3 h and was left to cool at room temperature. Centrifugation was performed at 14,000 rpm for 60 min allowing the nanoparticles to sediment. The SiNPs were washed three times with ethanol and subsequently dried in a vacuum oven; the obtained white powder of SiNPs was characterized using TEM, FESEM-EDS, and DLS.

Synthesis of the new RDB probe

The new RDB probe was synthesized using a two-step reaction (Scheme S1). In the first step, rhodamine B-hydrazide was prepared according to Sunnapu et al. and Kim et al. [34, 42] with slight modification. Two grams (4.18×10^{-3} mol) of rhodamine B was dissolved in 40 mL of ethanol in a round-bottom flask. The volume of 2.5 mL (0.05 mol) of hydrazine hydrate was added to the rhodamine B which was further heated to reflux at 65 °C for 7 h. After the solution was cooled to room temperature, the obtained product was dissolved in 800 mL of DI water and incubated at room temperature for 24 h. The precipitate was filtered and dried in a vacuum oven to obtain

rhodamine B-hydrazide whose structure was further confirmed by ^1H and ^{13}C NMR (Figs. S1 and S2).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.95–7.93 (m, 1H), 7.47 (t, $J=3.8$ Hz, 2H), 7.11 (t, $J=4.3$ Hz, 2H), 6.46 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.42 (d, $J=2.5$ Hz, 2H), 6.29 (dd, $J=2.8, 8.8$ Hz, 2H), 3.61 (s, 2H), 3.34 (q, $J=7.0$ Hz, 8H), 1.17 (t, $J=7.3$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166.15, 153.85, 151.55, 148.88, 132.51, 130.02, 128.10, 123.82, 122.99, 108.22, 104.54, 97.95, 65.91, 44.37, 12.61.

In the second step, 0.4984 g (1.09×10^{-3} mol) of the rhodamine B-hydrazide and 0.4276 g (1.09×10^{-3} mol) of 3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde were mixed and dissolved in 40 mL of ethanol. Acetic acid (0.5×10^{-3} mol) was used as a catalyst. The volume of 30 μL was added to the reaction mixture, following by the reflux at 80 °C for 6 h. After the solution was cooled to room temperature, the white precipitated product was purified by a silica gel column chromatography, eluting with dichloromethane/ethyl acetate (9:1). The final product of RDB was characterized by ^1H and ^{13}C NMR (Figs. S3 and S4).

^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 8.95 (s, 1H), 7.64 (dt, $J=12.5, 7.5$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.77 (s, 2H), 6.42 (d, $J=2.5$ Hz, 2H), 6.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.32 (dd, $J=2.3, 7.0$ Hz, 2H), 3.73 (s, 6H), 3.62 (s, 3H), 3.28 (q, $J=7.2$ Hz, 8H), 1.05 (t, $J=7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 163.20, 153.36, 153.05, 149.77, 148.48, 147.45, 139.19, 133.83, 130.53, 130.05, 129.08, 127.69, 124.16, 123.10, 107.88, 106.14, 103.90, 97.19, 66.01, 60.13, 55.71, 43.72, 12.39.

Preparation of the modified SiNP paper strip

The design and fabrication process of the paper strip are shown in Fig. S5. As can be seen, the paper strip consists of two layers. The upper layer was made of chromatography paper and worked as a detection zone. The bottom layer was a holder made of drawing paper. To fabricate the paper strip, a piece of detection zone (5 mm × 5 mm) was attached on the drawing paper using a double-sided adhesive tape as a connector. Subsequently, the detection zone was modified with 4 μ L of 3.5% w/v SiNPs and was incubated at 90 °C for 40 min.

On-site detection of Cu²⁺ in drinking water using a paper strip-based chemosensor

Figure 1 illustrates the modified SiNP paper strip-based chemosensor with a smartphone platform for detecting Cu²⁺ in drinking water. The colorimetric detection was performed on the paper strip where 4 μ L of 2.5 mM RDB probe was dropped on the detection zone. A drinking water sample (4 μ L) was adjusted to pH 5 and then introduced to react with the RDB. The color change on the detection zone was monitored using a digital camera of the smartphone after 3 min of reaction time. The distance between the camera and the paper strip was kept constant. The color intensity was measured with Color Picker using red–green–blue (RGB) channels, and the intensity value was obtained from a blue histogram. The signal intensity was normalized by subtracting the background signal. The concentration of Cu²⁺ in drinking water was calculated from the linear equation of the calibration curve between color intensities and Cu²⁺ concentrations. The developed paper strip-based chemosensor was validated using ICP-OES.

Results and discussion

Colorimetric RDB chemosensor to Cu²⁺

In this work, the RDB probe was synthesized from the condensation reaction of rhodamine B–hydrazide and 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde. The obtained product was in 90% yield and was as a chemosensor for Cu²⁺ recognition (Scheme S1). Rhodamine B–hydrazide was prepared from the condensation of rhodamine B and hydrazide hydrate. The structure of the RDB probe was confirmed by ¹H and ¹³C NMR spectra. As shown in Fig. 2a, the ¹³C NMR spectra of the RDB probe in DMSO-*d*₆ solution showed a characteristic signal at 66.0 ppm corresponding to the spirocarbon, an indication of the closing state of

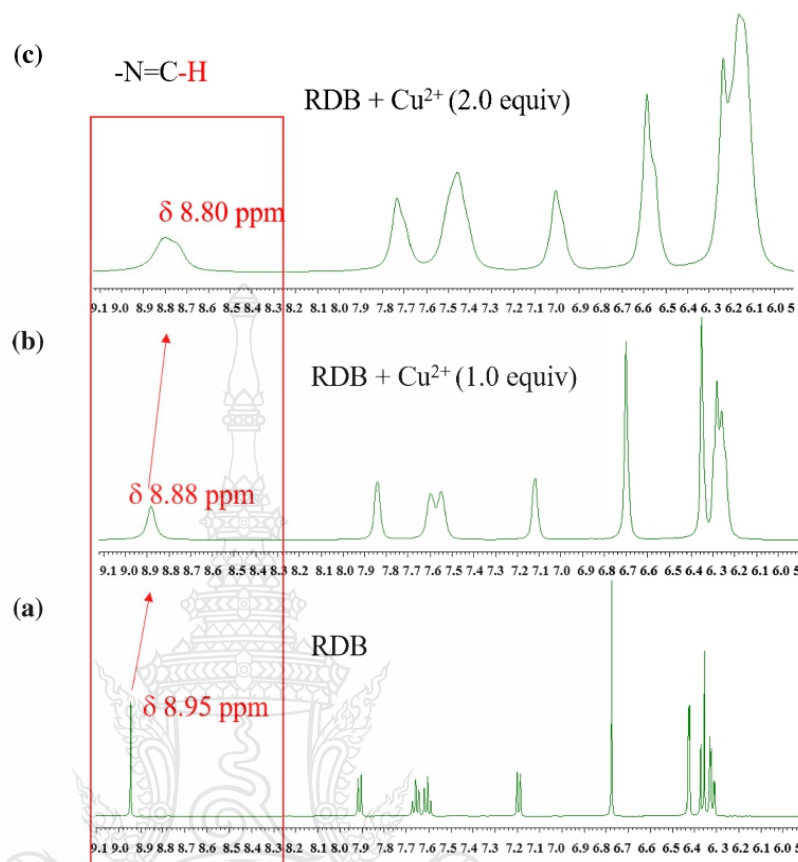
the spirolactam ring of rhodamine B. Moreover, the ¹H and ¹³C NMR in DMSO-*d*₆ were used to investigate the binding site for Cu²⁺ (Fig. 2b, c). The RDB–Cu²⁺ complex was studied by adding CuCl₂ (1.0 and 2.0 equivalent). The peak showed at 8.95 ppm in ¹H NMR, which was attributed to the imine proton (Schiff base). Upon addition of Cu²⁺ (1.0 and 2.0 equivalent), the appearance of a new signal in ¹H NMR spectra was clearly observed at 8.88 and 8.80 ppm, respectively (Figs. S6 and S8). For the ¹³C NMR, the peak of imine carbon was shifted from 163.2 to 161.7 ppm, corresponding to the ¹³C NMR (Figs. S7 and S9). These results indicated that Cu²⁺ could chelate with “O–N–N” and then promote the opened spirolactam ring form of rhodamine B (Fig. 2b).

Hence, based on the ¹H and ¹³C-NMR results, a possible mechanism was further proposed in Fig. 1 to explain the binding mechanism of the RDB probe toward Cu²⁺. The spirolactam ring opening process was induced by Cu²⁺ resulting in a color change to pink. Furthermore, the formation of the RDB probe–Cu²⁺ complex was also studied using UV–Vis spectrophotometry. Figure 3a depicts the absorption spectra of the RDB–Cu²⁺ complex between the concentration of 1 and 9 mg/L Cu²⁺. The absorption band was observed at 565 nm where the absorbance increased with the concentration of Cu²⁺ (Fig. 3a). As demonstrated in Fig. 3b, the formation of the RDB–Cu²⁺ complex caused the color change from colorless to pink. The color intensities increased with the increase of Cu²⁺ concentrations (1–9 mg/L). The results indicated that the new RDB probe was feasible for turn-on colorimetric chemosensor for Cu²⁺. Hence, the RDB probe was applied to the SiNP-modified paper strip for the determination of Cu²⁺. Figure 3c shows the change of color in the detection zone of the paper strip after the addition of Cu²⁺ at different concentrations (1–9 mg/L). Upon the increase of the Cu²⁺ concentration, a significant color change was observed from colorless to pink.

Characterization of SiNPs

The SiNPs were synthesized via the Stöber method. The morphology and size were characterized using DLS and TEM, respectively. As shown in Fig. S10a, the TEM image of the SiNPs showed a uniform spherical shape with a mean size of 157 ± 5.9 nm (Fig. S10b). The elemental composition of the SiNP powder was confirmed by FESEM–EDS as shown in Fig. S10c. The EDS spectra showed the component of Si and O as the base elements. The composition of Si and O atoms was calculated to be 30.69 and 69.31%, respectively. There were no other elements that could be detected based on the EDS results indicating high purity of the SiNPs.

Fig. 2 Partial ^1H NMR titration of RDB (a) on the addition of Cu^{2+} ions at 1.0 (b) and 2.0 equivalent (c)



Optimization study of the SiNP-modified strip test

The concentrations of the SiNPs modified on the detection zone were optimized in the range of 2 and 4% w/v

(Fig. S11a), while other parameters were kept constant. Figure S11a presents the color responses obtained when different concentrations of SiNPs were used on the strip test, and 1 mg/L Cu^{2+} was detected. The color intensity increased

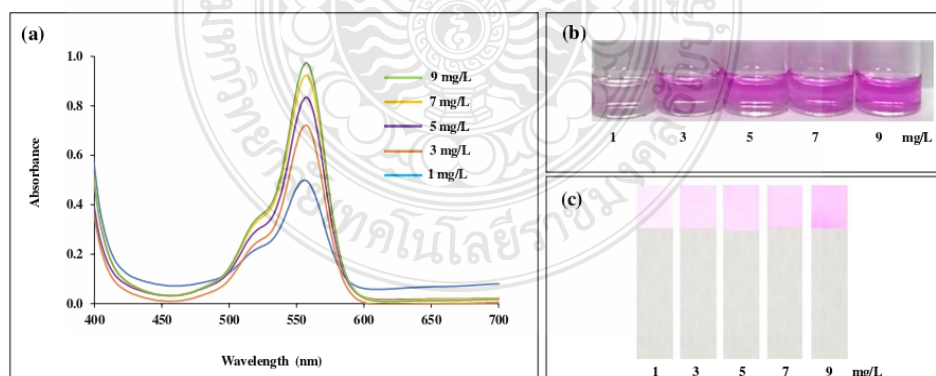


Fig. 3 Absorption spectra results (a); images of color change in solution (b) and on the SiNP-modified paper strip (c) of complex RDB probe- Cu^{2+} with the addition of various concentrations of Cu^{2+}

steadily with the increase of the SiNP concentration (2 to 3.5% w/v). However, it was observed that there was a slight decrease in signal at a concentration over 3.5% w/v. This was because a high concentration of SiNPs increased the thickness of the paper. Subsequently, it caused a steric effect of RDB adsorption on the paper surface. Therefore, 3.5% w/v was chosen as the optimum concentration of SiNPs.

The influence of the temperature on the SiNP-modified strip test was evaluated from 70 to 120 °C. The results are shown in Fig. S11b. The color intensity increased when the temperature was increased due to more SiNP adsorption on the strip test. The maximum signal was obtained at 90 °C, which was selected as the optimal temperature.

The optimum concentration of SiNPs (3.5% w/v) and temperature (90 °C) were applied to investigate the effect of adsorption time, and the results are shown in Fig. S11c. The color intensity increased upon the increase of adsorption time. Maximum color intensity was reached at 40 min and remained constant up to 50 min of adsorption time due to the SiNPs' complete adsorption on the strip test surface. Therefore, 40 min was selected as the adsorption time for the modification of SiNPs on the detection zone of the strip test.

Using the optimum conditions of the SiNP-modified strip test resulted in a homogeneous intensive color at the detection zone. Therefore, 3.5% (w/v) SiNP concentration with 90 °C and 40 min adsorption condition were applied for subsequent assays.

Optimization of the paper strip-based rhodamine B chemosensor for Cu²⁺ detection

To enhance the performance of the paper strip, various parameters were optimized including pH, concentration of the RDB probe, and reaction time between the Cu²⁺ and RDB probe.

The effect of pH on the color intensity of the RDB–Cu²⁺ complex was studied in the range of pH 1 to 14. HCl and NaOH were used to adjust the pH of the solutions. Without Cu²⁺, the paper with the modified RDB probe turned pink in pH 1 to 4. It demonstrated that the RDB probe was sensitive to high concentration of H⁺ causing the spiro lactam ring to open. Hence, the pH in this range was not practical for this work. In pH 5–14, there was no significant change in color which indicated that the RDB probe was not sensitive to this pH range where the presence of H⁺ was in low concentration (Fig. S12a). After the addition of 1 mg/L of Cu²⁺, the paper strip turned light pink in pH 8–14 indicating the formation of the RDB–Cu²⁺ complex. However, the difference between the background color and the RDB–Cu²⁺ complex was insignificant. Therefore, the pH in the range of 8–14 was not considered to be used in this work. A strong pink color was observed in pH 1–7 but at pH 1–4 provided an intense background color. pH 5

was considered as an optimum condition since it provided a low background color and a big difference between the background and RDB–Cu²⁺ color.

The concentration of the RDB probe modified on the paper strip was studied from 0.5 to 3.5 mM, and the color intensity was evaluated. Increasing the concentration of the RDB probe from 0.5 to 2.5 mM caused the color intensity to increase. But the color intensity became constant between 2.5 and 3.5 mM of the RDB probe indicating that the reaction between the RDB probe and Cu²⁺ was completed (Fig. S12b). So, 2.5 mM of the RDB probe was used in the following experiments.

The reaction time between Cu²⁺ and the RDB probe was optimized between 1 and 10 min to obtain a completed reaction. The results found that a longer reaction time allowed the RDB to react more completely with Cu²⁺ as depicted in Fig. S12c. The highest color intensity was found at 3 min of reaction time. Continuing to increase the reaction time resulted in a relatively stable color intensity demonstrating that the reaction was completed. Thus, the optimum reaction time of 3 min was chosen for detecting Cu²⁺. In conclusion, the optimum conditions of RDB–Cu²⁺ formation were pH at 5.0, 2.5 mM of RDB probe, and 3 min of reaction time.

Color enhancement by modification of SiNPs on the strip test

The absence and presence of SiNPs modified on the strip test were evaluated. The solution of the RDB probe was dropped on the strip test as described in the experimental section, 4 µL of Cu²⁺ was then added, and the color image was taken after 3 min. The SiNPs clearly show an enhancement in color intensity and color homogeneity compared with the unmodified strip test, which were confirmed by color histograms on the detection zone (Fig. 4a, b). The reason for the successive color enhancement can be described as illustrated in Fig. 4c. The SiNPs were trapped in the porous network of cellulose fibers of the paper resulting in a solid surface for the RDB probe to adsorb. However, without SiNP modification on the detection zone, some of the RDB probe could be lost in the porous cellulose fibers leading to the reduction of color intensity. Thus, modified SiNPs on the detection zone showed higher sensitivity than those without SiNPs 1.9 orders for detection of Cu²⁺ (Fig. 4d).

Analytical performance for Cu²⁺ detection by paper-based rhodamine B chemosensor

To evaluate the feasibility of the developed strip test for Cu²⁺ detection, precision, linear range, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), and selectivity were studied under the optimal conditions.

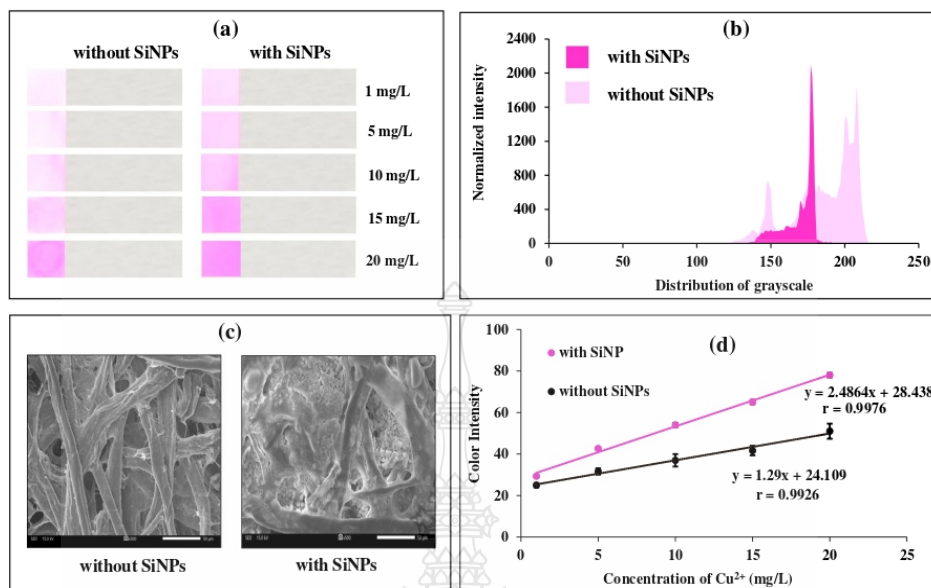


Fig. 4 Images of strip tests (a), color histograms (b), SEM images (c) and color intensity of Cu²⁺ detection using with and without SiNPs-modified paper strip (d)

Intra- and inter-day precisions were carried out by measuring the color intensity caused by the RDB–Cu²⁺ complex in one day ($n=7$) and seven different days, respectively. The relative standard deviation (RSD) value obtained was 2.3% for intra-day precision, while inter-day precision provided the RSD value of 4.2%. These results confirmed the high precision of the strip test proposed for Cu²⁺ detection.

Figure 5a shows the linear range study. Color intensities increased rapidly when the concentration of Cu²⁺ was increased. A good linear response was obtained in the range of 1–17 mg/L of Cu²⁺ with a good linear relationship ($r=0.9983$).

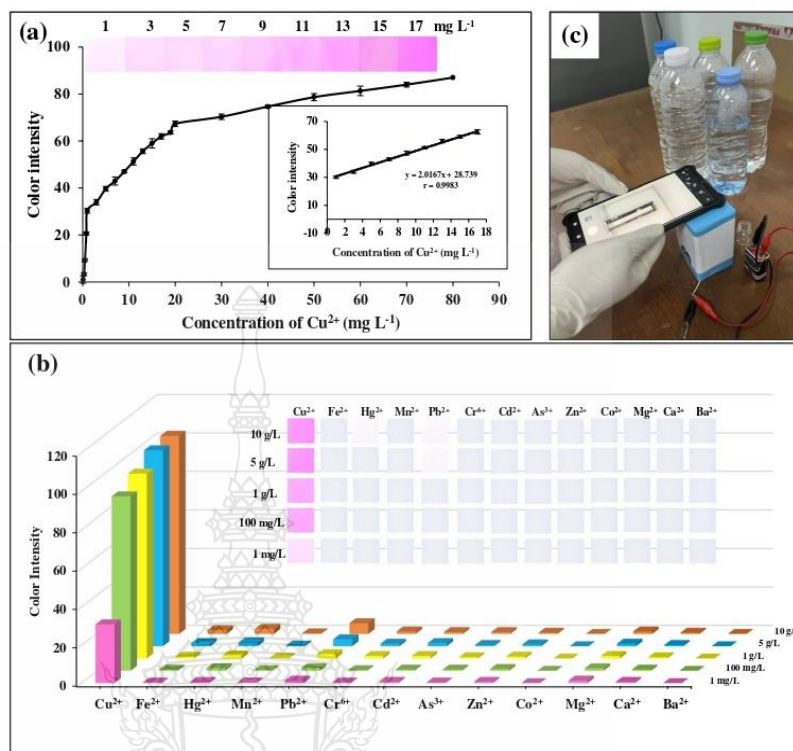
The detection limit of the developed strip test was determined to be 0.7 mg/L of Cu²⁺ based on the ratio between three times the standard deviation (SD) of the blank ($n=10$) and the slope of the calibration curve (m), ($3\text{ SD}/m$). The limit of quantification (calculated as the ratio between ten times the standard deviation of the blank and the slope of the calibration curve, $10\text{ SD}/m$) was 2.6 mg/L with acceptable precision (% RSD = 5) and accuracy (% recovery = 85). The analytical performance of the present paper-based rhodamine B chemosensor was compared against those of other optical probe-based chemosensors for Cu²⁺ detection, as shown in Table 1. It can be noted that the present chemosensor showed, on the paper-based platform, on-site detection with a detection limit lower than the corresponding WHO safe drinking water guidelines [10].

The selectivity of the new RDB probe toward Cu²⁺ was evaluated by measuring the color intensity changes as well as the observation of color changes on the detection zone by the naked eye in the presence of 1 mg/L of various ions including Fe³⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺, and As³⁺. The results in Fig. 5b show that the target analyte (Cu²⁺) exhibited a discernible change in color (pink) due to the opening of the spirolactam ring. Unlike the target analyte, the tested ions were negligible in both color intensity and color changes. This was because the spirolactam ring was not activated by the alien ions. These results indicated that the new RDB probe exhibited high selectivity for Cu²⁺, and it was possible to use for a paper-based chemosensor for Cu²⁺ with high accuracy.

Stability of the SiNPs modified on the paper strip

The stability of the modified SiNP paper strip was investigated. The paper strip with SiNPs was prepared and stored in a desiccator at 25 °C before use. The study was performed by detecting 1 mg/L Cu²⁺ using the prepared paper strip once a week. Figure S13 presents the color intensity obtained between week 1 and 10. The color intensity still retained 89% of its original response after 10 weeks. The results showed that the storage conditions used in this work were appropriate to keep SiNPs in the porous network of cellulose fibers form of the paper strip helping color homogeneity.

Fig. 5 Calibration curve for the detection of Cu^{2+} (a), the selectivity of new RDB probe towards Cu^{2+} detection (b), and on-site analysis of Cu^{2+} in drinking water (c)



On-site analysis of Cu^{2+} in drinking water

Eight different brands of drinking water samples were analyzed using the proposed RDB chemosensor-based paper strip and the standard ICP-OES method (Fig. 5c). The results of detected Cu^{2+} obtained from both methods are shown in Table 2. The proposed paper strip and the reference ICP-OES method provided corresponding results. In addition, the accuracy of the paper strip was also evaluated by measuring the recovery of Cu^{2+} in eight spiked samples at 1 mg/L concentration. The results in Table 2 indicate that all concentrations of Cu^{2+} could be detected and the

recoveries ranged from 88 to 107% in water samples with the SD ($n = 3$) less than 5%, demonstrating that the SiNP-modified paper strip with a smartphone-based device platform was simple and accurate and capable of on-site Cu^{2+} detection in drinking water samples.

Conclusions

In summary, the SiNP-modified paper strip based on the smartphone platform was successful in the fabrication of a novel RDB probe chemosensor for on-site monitoring

Table 1 Comparison with previously reported Cu^{2+} detection based on rhodamine and other probes

Method	Platform	Detector	LOD	Ref
Colorimetric rhodamine 6G-based chemosensor	Aqueous solution	UV-visible spectroscopy	0.063 mg/L	[36]
Colorimetric rhodamine derivative-based chemosensor	Aqueous solution	UV-visible spectroscopy	0.063 mg/L	[43]
Colorimetric acylthiosemicarbazide-based chemosensor	Aqueous solution	UV-visible spectroscopy	3.17 mg/L	[44]
Colorimetric pyrene-based chemosensor	Aqueous solution	UV-visible spectroscopy	0.54 mg/L	[45]
Colorimetric multi-dye-based chemosensor	Paper-based	Scanner	2.23 mg/L	[46]
Colorimetric rhodamine B-based chemosensor	Paper-based	Smartphone	0.7 mg/L	This work

Table 2 Comparison of the proposed paper strip–based chemosensor with ICP-OES for analysis of Cu^{2+} in drinking water samples ($n=3$)

Samples	Concentration of Cu^{2+} in original samples (mg/L)		Spiked (mg/L)	Concentration of Cu^{2+} in spiked samples (mg/L)		Recovery (%)	
	Paper test strip	ICP-OES		Paper test strip	ICP-OES	Paper test strip	ICP-OES
A	ND	ND	1.0	0.88 ± 0.02	0.91 ± 0.04	88 ± 2.0	87 ± 3.6
B	ND	ND	1.0	0.94 ± 0.03	1.11 ± 0.01	94 ± 3.4	111 ± 1.2
C	ND	ND	1.0	0.98 ± 0.04	1.12 ± 0.02	98 ± 3.7	112 ± 2.3
D	ND	ND	1.0	1.01 ± 0.05	0.89 ± 0.02	101 ± 5.0	89 ± 1.7
E	ND	ND	1.0	1.03 ± 0.02	0.90 ± 0.04	103 ± 2.5	80 ± 3.6
F	ND	ND	1.0	1.00 ± 0.04	1.09 ± 0.02	100 ± 4.0	109 ± 1.5
G	ND	ND	1.0	1.00 ± 0.03	0.85 ± 0.05	100 ± 2.5	85 ± 4.7
H	ND	ND	1.0	1.07 ± 0.05	0.92 ± 0.04	107 ± 5.0	92 ± 4.0

ND not detected

of Cu^{2+} in drinking water. The synthesized RDB probe showed high selectivity and sensitivity to Cu^{2+} and was successfully performed on a paper strip. Moreover, the SiNP-modified paper strip was able to enhance color homogeneity, overcoming the limitation of colorimetric detection on the paper-based device. The developed paper strip was utilized for the on-site detection of Cu^{2+} in drinking water samples. The analytical results of the developed paper strip agreed with those from the ICP-OES method. The developed paper strip was an alternative method for Cu^{2+} detection since the ICP-OES required expensive instrumentation and skilled technicians. The ICP-OES method also required many processes in sample preparation which caused time-consuming and laborious operations. With our proposed method, Cu^{2+} can be detected within 3 min and there is no need for sophisticated instruments; only a smartphone is needed as a detector. Therefore, the developed SiNP-modified paper strip–based RDB chemosensor with a smartphone platform is capable of accurate on-site detection of Cu^{2+} in drinking water samples.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04754-z>.

Acknowledgements This work was partly supported by the Reinventing University Project (RMUTT) 2022, Office of the Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, Thailand Science Research and Innovation.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

References

- Linder MC, Hazegh-Azam M. Copper biochemistry and molecular biology. *Am Soc Clin Nutr.* 1996;63(5):797S–811S.
- Uauy R, Olivares M, Gonzalez M. Essentiality of copper in humans. *Am Soc Clin Nutr.* 2009;45(8):176–80.
- Stern BR, Solioz M, Krewski D, Aggett P, Aw TC, Baker S, et al. Copper and human health: biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships. *J Toxicol Environ Health.* 2007;10(3):157–222.
- Darrel JW, Thomas BB, Jonathan DG. The role of copper in neurodegenerative disease. *Neurobiol Dis.* 1999;6:221–30.
- Cotton PA, Subar AF, Friday JE, Cook A. Dietary sources of nutrients among US adults, 1994 to 1996. *J Am Diet Assoc.* 2004;104(6):921–30.
- Olivares M, Uauy R. Copper as an essential nutrient. *Am Soc Clin Nutr.* 1996;63(5):791S–S796.
- Satheeswaran T, Yuvaraj P, Damotharan P, Karthikeyan V, Jha DK, Dharani G, et al. Assessment of trace metal contamination in the marine sediment, seawater, and bivalves of Parangipettai, southeast coast of India. *Mar Pollut Bull.* 2019;149: 110499.
- Harvey PJ, Handley HK, Taylor MP. Widespread copper and lead contamination of household drinking water, New South Wales Australia. *Environ Res.* 2016;151:275–85.
- Ahmed S, Akhtar N, Rahman A, Mondal NC, Khurshid S, Sarah S, et al. Evaluating groundwater pollution with emphasizing heavy metal hotspots in an urbanized alluvium watershed of Yamuna River, northern India. *Environ Nanotechnol Monit Manag.* 2022;18: 100744.
- World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource] : incorporating 1st and 2nd addenda. Vol. 4, recommendations, 3rd ed. World Health Organization. 2008;1:335–7.
- Fei JJ, Wu XH, Sun YL, Zhao LY, Min H, Cui XB, et al. Preparation of a novel amino functionalized ion-imprinted hybrid monolithic column for the selective extraction of trace copper followed by ICP-MS detection. *Anal Chim Acta.* 2021;1162: 338477.
- Neri TS, Rocha DP, Muñoz RAA, Coelho NMM, Batista AD. Highly sensitive procedure for determination of Cu(II) by GF AAS using single-drop microextraction. *Microchem J.* 2019;147:894–8.
- Escudero LA, Cerutti S, Olsina RA, Salonia JA, Gasquez JA. Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. *J Hazard Mater.* 2010;183(1–3):218–23.
- Zhang W, Zhang Y, Liu X, Zhang Y, Liu Y, Wang W, et al. Ratio-metric fluorescence and colorimetric dual-mode sensing platform

- based on carbon dots for detecting copper(II) ions and D-penicillamine. *Anal Bioanal Chem.* 2022;414(4):1651–62.
15. Zhang H, Li Y, Lu H, Gan F. A ratiometric fluorescence and colorimetric dual-mode sensing platform based on sulfur quantum dots and carbon quantum dots for selective detection of Cu^{2+} . *Anal Bioanal Chem.* 2022;414(7):2471–80.
 16. Manring N, Ahmed MMN, Smeltz JL, Pathirathna P. Electrodeposition of dopamine onto carbon fiber microelectrodes to enhance the detection of Cu^{2+} via fast-scan cyclic voltammetry. *Anal Bioanal Chem.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04488-4>.
 17. Holman JB, Zhengdi Shi Z, Fadahunsi AA, Li C, Ding W. Advances on microfluidic paper-based electroanalytical devices. *Biotech Adv.* 2023;63: 108093.
 18. Wang CM, Chen CY, Liao WS. Enclosed paper-based analytical devices: concept, variety, and outlook. *Anal Chim Acta.* 2021;1144:158–74.
 19. Özbek O, Berkel C. Recent advances in potentiometric analysis: Paper-based devices. *Sens International.* 2022;3:100189.
 20. Martinez AW, Phillips ST, Butte MJ, Whitesides GM. Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2007;46(8):1318–20.
 21. Nery EW, Kubota LT. Sensing approaches on paper-based devices: a review. *Anal Bioanal Chem.* 2013;405(24):7573–95.
 22. Evans E, Moreira Gabriel EF, Benavidez TE, Tomazelli Coltro WK, Garcia CD. Modification of microfluidic paper-based devices with silica nanoparticles. *Analyst.* 2014;139(21):5560–7.
 23. Deroco PB, Fatibello-Filho O, Arduini F, Moscone D. Electrochemical determination of capsaicin in pepper samples using sustainable paper-based screen-printed bulk modified with carbon black. *Electrochimica Acta.* 2020;354:136628.
 24. Fernandes GM, de Sousa J, da Silveira Petrucij JF, Batista AD. Paper-based analytical device for colorimetric detection of Cu^{2+} in Brazilian sugarcane spirits by digital image treatment. *Microchem J.* 2020;159:105463.
 25. Zhou J, Wu Q, Chen X, Qin X, Zhang G, Wu M, et al. Two-component ratiometric sensor for Cu^{2+} detection on paper-based device. *Anal Bioanal Chem.* 2019;411(23):6165–72.
 26. Bendicho C, Lavilla I, Pena-Pereira F, la Calle I, Romero V. Paper-based analytical devices for colorimetric and luminescent detection of mercury in waters: an overview. *Sensors (Basel).* 2021;21(22):7571.
 27. Sharifi S, Wahid Mesbah A, Irvani E. A new unsymmetrical ferrocene-based double azine as a multichannel chemosensor for the detection of Cu^{2+} ions. *Results in Chem.* 2023;5:100747.
 28. Rajasekar M, Agash SGS, Narendran C, Rajasekar K. Recent trends in fluorescent-based copper (II) chemosensors and their biomaterial applications. *Inor Chem Comm.* 2023;151: 110609.
 29. Trevino KM, Wagner CR, Tamura EK, Garcia J, Louie AY. Small molecule sensors for the colorimetric detection of copper(II): a review of the literature from 2010 to 2022. *Dyes Pigm.* 2023;214: 110881.
 30. Chandrasekhar V, Das S, Yadav R, Hossain S, Parihar R, Subramaniam G, et al. Novel chemosensor for the visual detection of copper(II) in aqueous solution at the ppm level. *Inorganic Chem.* 2012;51(16):8664–6.
 31. Kim HN, Lee MH, Kim HJ, Kim JS, Yoon J. A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spirolactam ring-opening to sensing ions. *Chem Soc Rev.* 2008;37(8):1465–72.
 32. Arumugaperumal R, Srinivasadesikan V, C. Lin M, Shellaiah M, Shuklaa T, Lin HC. Facile rhodaminebased colorimetric sensors for sequential detections of Cu (II) ion and pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) anion. *RSC Adv.* 2016;6(108):106631–40.
 33. Yu C, Zhang J, Wang R, Chen L. Highly sensitive and selective colorimetric and off-on fluorescent probe for Cu^{2+} based on rhodamine derivative. *Org Biomol Chem.* 2010;8(23):5277–9.
 34. Sunnapu O, Kotla NG, Maddiboyina B, Singaravadi S, Sivaraman G. A rhodamine based “turn-on” fluorescent probe for Pb(II) and live cell imaging. *RSC Adv.* 2016;6(1):656–60.
 35. Maji A, Lohar S, Siddhartha P, Chattopadhyay P. A new rhodamine based “turn-on” Cu^{2+} ion selective chemosensor in aqueous system applicable in bioimaging. *J Chem Sci.* 2017;129(9):1423–30.
 36. Huang Q, Chen YT, Ren YW, Wang ZY, Zhu YX, Zhang Y. A rapid and naked-eye visible rhodamine 6G-based chemosensor for sensitive detection of copper(II) ions in aqueous solution. *Analyt Method.* 2018;6:5731–7.
 37. Ren D, Liua Y, Liub X, Li Z, Li H, Yang XF. Spirohydrazine rhodamine as a fluorescent chemodosimeter for the selective detection of Cu(II) ions and its application in live cell imaging. *Sens Actuators B Chem.* 2018;255:2321–8.
 38. Sawminathan S, Munusamy S, Manickam S, Kulathuliyer S. A simple quinazolinone-isophorone based colorimetric chemosensor for the reversible detection of copper (II) and its application in real samples. *J Mol Struct.* 2022;1257: 132633.
 39. Mohanasundaram D, Bhaskar R, Sankarganesh M, Nehru K, Gangatharan Vinoth Kumar G, Rajesh J. A simple pyridine based fluorescent chemosensor for selective detection of copper ion. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2022;265:120395.
 40. Nelson M, Muniyasamy H, Ongi P, Balakrishnan S, Sepperumal M, Ayyanar S, et al. Incredible colorimetric sensing behavior of pyrazole-based imine chemosensor towards copper (II) ion detection: synthesis, characterization and theoretical investigations. *Results in Chem.* 2022;4:100501.
 41. Fernandes RS, Raimundo IM, Pimentel MF. Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: a multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. *Colloids Surf A.* 2019;577:1–7.
 42. Kim HJ, Wang S, Son YA. Synthesis and properties of novel rhodamine 6G fluorescent dye compound. *Text Color and Finish.* 2012;24(3):153–7.
 43. Huo F-J, Su J, Sun Y-Q, Yin C-X, Tong H-B, Nie Z-X. A rhodamine-based dual chemosensor for the visual detection of copper and the ratiometric fluorescent detection of vanadium. *Dyes Pigm.* 2010;86(1):50–5.
 44. Lin Q, Chen P, Liu J, Fu Y-P, Zhang Y-M, Wei T-B. Colorimetric chemosensor and test kit for detection copper(II) cations in aqueous solution with specific selectivity and high sensitivity. *Dyes Pigm.* 2013;98(1):100–5.
 45. Guo Y, Wang L, Zhuo J, Xu B, Li X, Zhang J, et al. A pyrene-based dual chemosensor for colorimetric detection of Cu^{2+} and fluorescent detection of Fe^{3+} . *Tetrahedron Lett.* 2017;58(42):3951–6.
 46. Geetha M, Sadasivuni KK, Al-Ejji M, Sivadas N, Bhattacharyya B, Musthafa FN, et al. Design and development of inexpensive paper-based chemosensors for detection of divalent copper. *J Fluoresc.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03220-4>.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวทัตชา เสนนอก
วัน เดือน ปีเกิด	7 มีนาคม 2540
ที่อยู่	55 ม.9 ต.ท่างาม อ.อินทร์บุรี จ.สิงห์บุรี 16110
การศึกษา	ปริญญาตรี สาขาภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	092-8758230
อีเมล	tadcha_s@mail.rmutt.ac.th

