



# การออกแบบเซนเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดไอออนปรอทด้วยตาเปล่า

## The Design of Chemosensors for Naked-Eye Detection of Mercury(II) Ion

วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ<sup>1</sup>

### บทคัดย่อ

การพัฒนาวิธีการตรวจวัดโลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูงโดยเฉพาะไอออนปรอทได้รับความสนใจและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ไม่ว่าจะเป็นการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทางสเปกโทรสโกปี เทคนิคการแยกหรือเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า เป็นต้น การพัฒนาวิธีการตรวจวัดด้วยตาเปล่าโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่เรียกว่าเซนเซอร์ทางเคมี (chemosensor) ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น ตรวจวัดได้ง่ายและรวดเร็ว ไม่ต้องใช้เครื่องมือ ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ต่ำ และสามารถประยุกต์ใช้ตรวจวัดในภาคสนาม โดยหลักการของเซนเซอร์ทางเคมีอาศัยการเปลี่ยนแปลงทางเคมีระหว่างโมเลกุลของไอออนฟอรกับไอออนปรอทซึ่งอาจเกิดผ่านกลไกการเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุล การเกิดโคออร์ดิเนชันและการกำจัดซัลเฟอร์เป็นต้นโครโมไอออนฟอรประกอบด้วยสองส่วนที่สำคัญคือ ส่วนจำเพาะเลือกกับสารที่สนใจ ซึ่งส่วนนี้จะต้องมีความจำเพาะสูงกับสารที่สนใจเท่านั้น และอีกส่วนหนึ่งคือส่วนแสดงสัญญาณ ซึ่งจะทำหน้าที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่จะสามารถตรวจวัดได้ การออกแบบและสังเคราะห์โครโมไอออนฟอรจะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีความจำเพาะกับไอออนปรอทอย่างน้อยหนึ่งหมู่หรือมากกว่าและหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณทางแสงการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของโครโมไอออนฟอรเกิดขึ้นได้สองลักษณะตามการเลื่อนของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดเพิ่มขึ้น (red-shift) และลดลง (blue-shift) เซนเซอร์ทางเคมีที่มีสภาพไวสูงสามารถตรวจวัดไอออนปรอทได้ถึงระดับมิลลิกรัมต่อลิตรหรือน้อยกว่าและสามารถพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนปรอทในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อมต่อไป

<sup>1</sup>สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร กรุงเทพมหานคร 10800

## ABSTRACT

Development of chemosensors for high toxic heavy metals, especially Hg(II) ion has received considerable attention and sequentially developed by using analytical techniques, such as spectroscopy, separation and electroanalytical. The development of colorimetric sensor based on naked-eye detection is increasingly appreciated because it can evaluate both qualitative and quantitative information of Hg(II) without resort to any advance instrumentations. The advantages of chemosensor are simple, rapid, low cost and easily to apply in on-field application. Chemosensor based on the chemical change between chromoionophores and Hg(II) through intermolecular charge transfer, coordination bonding and desulfurization. Chromoionophores consist of highly recognition moieties for Hg(II) and signaling unit which displays the physical change. Chromoionophores have been designed and synthesized coupling with selective recognition moieties at least one or more molecules and sensory unit. The color change of chromoionophores reacted with Hg(II) was divided into two effects, including red-shift and blue-shift. Due to the monitor of Hg(II) as low as ppm level using chemosensors, they can be also applied in the environmental samples.

**คำสำคัญ:** เซนเซอร์ทางเคมี โครโมไอออนฟอว์ ปรอท การตรวจวัดด้วยตาเปล่า

**Keywords:** Chemosensor, Chromoionophore, Mercury, Naked-eye detection

## บทนำ

ปรอท (mercury, Hg) เป็นโลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูงมากซึ่งแม้จะปนเปื้อนในระดับความเข้มข้นต่ำ ๆ ก็ตาม แหล่งกำเนิดของสารปรอทที่สำคัญ ได้แก่ น้ำเสีย ของเสียอันตราย มลพิษอากาศจากโรงไฟฟ้าที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล โรงผลิตปูนซีเมนต์ เตาเผาขยะ โรงงานอุตสาหกรรมบางประเภท และผลิตภัณฑ์บางชนิดที่มีสารปรอทเป็นส่วนผสม เช่น ครีมหน้าขาว ถ่านไฟฉาย หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ เป็นต้น ความเป็นพิษของปรอทยังขึ้นกับรูปแบบทางเคมี (chemical form) ซึ่งที่พบมากในสิ่งแวดล้อม 3 รูปแบบ ได้แก่ (1) โลหะปรอท ( $Hg^0$ ) (2) ปรอทอินทรีย์ มี 2 รูปแบบที่สำคัญคือไอออนเมอร์คิวรัส ( $Hg_2^{2+}$ ) และไอออนเมอร์คิวริก ( $Hg^{2+}$ ) ซึ่งเป็นสปีชีส์ที่ละลายได้

ดีในน้ำ และ (3) ปรอทอินทรีย์ ประกอบด้วยเมทิลเมอร์คิวรี ( $CH_3Hg^+$ ) และไดเมทิลเมอร์คิวรี ( $CH_3Hg^+CH_3$ ) แม้ว่าปรอทที่อยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์จะมีความเป็นพิษมากกว่าปรอทอนินทรีย์ แต่อย่างไรก็ตามสปีชีส์เหล่านี้สามารถเปลี่ยนแปลงเป็นรูปแบบต่าง ๆ ได้โดยผ่านวงจรทางชีวธรณีเคมี ปรอทที่มีความเป็นพิษสูงมากเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะทำลายหน่วยพันธุกรรม ระบบประสาทและสมองอย่างถาวร ดังนั้นการตรวจวัดปริมาณปรอทจึงมีความสำคัญและจำเป็นอย่างมากเทคนิคสำหรับการตรวจวัดหาปริมาณ  $Hg^{2+}$  ได้มีการพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ได้ในระดับความเข้มข้นน้อย ๆ (trace) แต่เทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางจะเป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น อะตอมมิกแอบซอร์พ-

ชั้นสเปกโทรเมตรีแบบตรวจวัดไอปรอท (cold-vapor atomic absorption spectrometry, CV-AAS) อะตอมมิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรเมตรี (atomic fluorescence spectrometry, AFS) และอินดักทีฟ-ลิคัฟเพิลพลาสมา-แมสสเปกโทรเมตรี (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวสามารถตรวจวิเคราะห์  $Hg^{2+}$  ในระดับน้อยมากได้อย่างรวดเร็ว ถูกต้องและแม่นยำสูง แต่มีข้อจำกัดของเทคนิคเหล่านี้เช่นเครื่องมือมีราคาสูงมาก ต้องอาศัยความชำนาญของผู้วิเคราะห์ การรบกวนจากเมทริกซ์ และที่สำคัญไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ในภาคสนาม (on-site analysis) ดังนั้นการพัฒนาวิธีตรวจวัด  $Hg^{2+}$  โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่ตรวจวัดได้ง่ายด้วยตาเปล่า (naked-eye) ที่เรียกว่าเซนเซอร์ทางเคมี (chemosensor) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางและได้รับการพัฒนามากขึ้นตามลำดับ เพราะผู้ทดสอบสามารถเปรียบเทียบสีของสารละลายได้โดยตรงโดยไม่ต้องอาศัยเครื่องมือตรวจวัดหรือวิเคราะห์แต่อย่างใด อย่างไรก็ตามในการวิเคราะห์เชิงปริมาณอาจจะระบุได้เป็นเพียงความเข้มข้นขั้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ การการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสี แต่เป็นการยากที่จะระบุความเข้มข้นที่แท้จริงในสารตัวอย่างเพราะความเข้มสีของสารละลายอาจแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยจนทำให้ไม่สามารถแยกแต่ละความเข้มข้นได้ แต่เราสามารถตรวจวัดได้โดยใช้เทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย เช่น เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรเมตรี (UV-Vis spectrometry) และเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ เป็นต้น

### หลักการของเซนเซอร์ทางเคมี

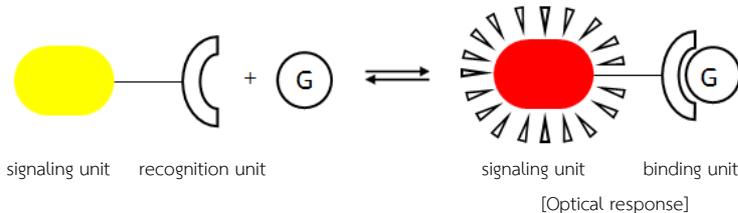
เราอาจจำแนกชนิดของ chemosensor ตามชนิดของสัญญาณที่แสดงออกมาได้เป็น 2 ชนิดคือ เซนเซอร์ทางไฟฟ้า (electronic sensor) และเซนเซอร์

ทางแสง (optical sensor) โดยเซนเซอร์ทางไฟฟ้าจะเป็นการแสดงสัญญาณการเปลี่ยนแปลงในรูปของสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งอาจจำแนกได้เป็น 5 ประเภทย่อยคือ อิเล็กโทรดเลือกไอออน (ion-selective electrodes, ISEs), ฟิลด์เอฟเฟคทรานซิสเตอร์ (field effect transistor, FETs), อิเล็กโทรแอคทีฟเซนเซอร์ (electroactive sensor), ไบโอเซนเซอร์ (biosensor) และไมโครอิเล็กโทรด (microelectrode) ในขณะที่เซนเซอร์ทางแสงจะเป็นการแสดงผลโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง ซึ่งแบ่งออกได้ 2 ประเภทคือ เซนเซอร์ที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย (chromogenic/colorimetric sensor) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่าและเซนเซอร์ที่อาศัยการเรืองแสง (fluorogenic sensor) (Prodi et al., 2000) ซึ่ง chemosensor ทั้งสองชนิดนี้มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันทั้งในด้านการออกแบบโมเลกุลทั้งในส่วนจำเพาะเลือกและส่วนแสดงสัญญาณสภาพไว (sensitivity) ความรวดเร็ว (rapidity) ความสามารถในการละลายและการรบกวนจากไอออนแข่งขัน (competing ions) เป็นต้น เมื่อพิจารณาจากสภาพไวในการวิเคราะห์ของ chemosensor ทั้งสองชนิดนี้ จะพบว่า fluorogenic sensor มีสภาพไวที่สูงกว่า ซึ่งมีรายงานวิจัยได้แสดงขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (detection limit) ในระดับไมโครกรัมต่อลิตร (ppb) แต่ข้อจำกัดก็คือต้องใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ซึ่งแตกต่างกับ chromogenic sensor ที่สามารถตรวจวัดด้วยตาเปล่าจากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายได้โดยตรง

ในการออกแบบ chemosensor มีองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ 2 ส่วนในโครงสร้างโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งประกอบด้วย ส่วนจำเพาะเลือก (recognition unit) หรืออาจเรียกว่า host ซึ่งมีความจำเพาะกับสารที่สนใจ (analyte) เท่านั้น ในขณะที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับไอออนแข่งขันอื่น ๆ หรือไม่

แสดงผลการรบกวนการวิเคราะห์ และอีกส่วนหนึ่งคือ ส่วนแสดงสัญญาณ (signaling unit หรือ sensory) หรืออาจเรียกว่าโครโมฟอร์ (chromophore) ซึ่งจะทำหน้าที่แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่สามารถตรวจวัดได้ในรูปการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากรูปแสดงให้เห็นว่าเมื่อ recognition unit ของ chromogenic sensor เกิดปฏิกิริยากับสารที่สนใจที่มีความจำเพาะต่อกัน (selectivity) แล้วส่วนแสดงสัญญาณในโมเลกุลของ chromogenic sensor จะแสดงผลเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพออกมา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่จะสามารถสังเกตได้ง่ายที่สุดก็คือ การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเมื่อพิจารณาจากแถบสเปกตรัมจะพบว่าการตอบสนองทางแสง (optical response) ของ chromogenic sensor อาจเกิดได้สองลักษณะคือ bathochromic หรือเรียกว่า red-shift เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น และ

hypsochromic หรือเรียกว่า blue-shift เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นลดลง (Kaur and Kumar, 2011; Suksai and Tuntulani, 2003) ซึ่ง chromogenic sensor ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง แม้ว่าสภาพไวในการวิเคราะห์จะต่ำกว่า เนื่องจากเทคนิคนี้ผู้ทดลองสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าโดยไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ยุ่งยากหรือซับซ้อนแต่อย่างใด ตรวจวัดได้ง่ายและสะดวกในการประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดในตัวอย่าง ดังนั้นการออกแบบระบบ chromogenic sensor จึงมุ่งเน้นสังเคราะห์โมเลกุลที่เรียกว่า โครโมไอโอโนฟอร์ (chromoionophore) ให้มีส่วน recognition unit จำเพาะสูงกับ  $Hg^{2+}$  ส่วนในส่วนแสดงสัญญาณซึ่งทำหน้าที่เปลี่ยนข้อมูลการดักจับ  $Hg^{2+}$  ไปสู่สัญญาณการเปลี่ยนแปลงทางแสงนั้น การออกแบบโมเลกุลส่วนนี้มีกาศัยโครงสร้างของโมเลกุลสารที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือมีสมบัติที่สามารถเกิดสีได้



รูปที่ 1 แสดงการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างสารที่สนใจ (guest, G) กับ chemosensor (host)

### ระบบเซนเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัด $Hg^{2+}$

การออกแบบ chromogenic sensor โดยส่วนใหญ่จะเป็นการสังเคราะห์โครโมไอโอโนฟอร์ที่ประกอบด้วยส่วน recognition unit เชื่อมต่อกับพันธะโคเวเลนต์กับส่วนที่สามารถแสดงสัญญาณการเปลี่ยนแปลงสี (optical signaling unit) เมื่อ  $Hg^{2+}$  ทำปฏิกิริยากับ recognition unit จะเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีในส่วนแสดงสัญญาณ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเกิดขึ้น ดังนั้นโมเลกุลของโครโมไอโอโนฟอร์จะถูก

ออกแบบและสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นส่วนใดส่วนหนึ่งหรือทั้งสองส่วนภายในโครโมไอโอโนฟอร์เดียวกัน จากรายงานวิจัยส่วนใหญ่ แนวคิดในการออกแบบและสังเคราะห์โครโมไอโอโนฟอร์นั้น ส่วน recognition unit มักจะพิจารณาจากสมบัติทางเคมีตามทฤษฎีกรด-เบสแบบแก่และอ่อน (hard-soft acids-bases: HSAB) ซึ่ง  $Hg^{2+}$  มีสมบัติเป็นกรดอ่อน (soft acid) จึงชอบจับกับอะตอมของไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ในโมเลกุลโครโมฟอร์ ซึ่งอะตอมไนโตรเจนและ/หรือ ซัลเฟอร์มีสมบัติเป็นเบสอ่อน (soft basic)

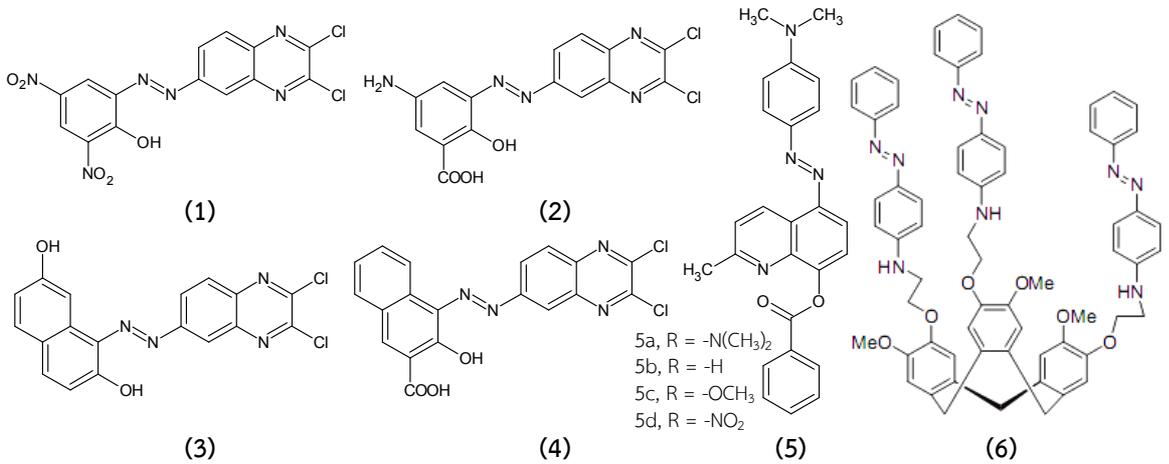
(Quang and Kim, 2010) และส่วนแสดงสัญญาณจะอาศัยกลไกการเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุล (intermolecular charge transfer) เพื่อให้เกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอน

ในบทความนี้ได้เสนอแนวคิดการออกแบบและสังเคราะห์โครโมไอออนฟอรสำหรับตรวจวัด  $Hg^{2+}$  โดยพิจารณาจากหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นส่วนแสดงสัญญาณ เช่น หมู่เอโซ (azo-) หรือเอซีน (azine) และส่วนที่เป็น recognition unit กับ  $Hg^{2+}$  เช่น หมู่ไทโอยูเรีย (thiourea) หมู่คราวน์อีเทอร์ (crown ether) หรือหมู่ไดไทอะ-เอซา (dithia-aza) เป็นต้น

## 1. โครโมไอออนฟอรที่มีหมู่เอโซ

หมู่ฟังก์ชันเอโซ ( $R-N=N-R'$ ) เมื่อ R และ R' เป็นได้ทั้งหมู่เอริล (aryl-) หรือแอลคิล (alkyl-) สารประกอบของเอโซจัดเป็นอนุพันธ์ของไดเอซีน (diazene) หรือไดอิมิด (diimide) การออกแบบและสังเคราะห์โครโมไอออนฟอรที่มีโมเลกุลสารประกอบเอโซเบนซีนร่วมกับหมู่ quinoxaline 1-4 สำหรับการวิเคราะห์  $Hg^{2+}$  ที่มีความเข้มข้นต่ำมากในระดับ ppb ด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรีซึ่งสารละลายของสารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์กับ  $Hg^{2+}$  ปรากฏเป็นสีชมพูเข้ม (Amin and El-Sayed, 2001) แนวคิดการออกแบบโครโมไอออนฟอรในลักษณะดังกล่าวมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง สารประกอบเอโซเบนซีนกับ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน และมีหมู่แทนที่ต่างกัน 5a-5d (Cheng et al., 2008) โดย 5b-5c หมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน ในขณะที่ 5d หมู่  $NO_2$  เป็นหมู่ชอบดึงอิเล็กตรอน ซึ่งปัจจัยของหมู่แทนที่จะมีผลต่อการเลื่อนของสเปกตรัมซึ่งพบว่าในกรณี 5b-5c เกิด red-shift ในขณะที่ 5d เกิด blue-shift การออกแบบโครโมไอออนฟอรนี้สามารถให้เหตุผลได้ว่าตำแหน่ง -N=N- หมู่เอโซเบนซีนทำหน้าที่เป็นส่วนแสดงสัญญาณโดยเกิดจากการ

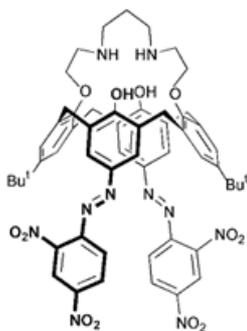
เคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุล ส่วนอะตอมไนโตรเจนและออกซิเจนในโมเลกุลไฮดรอกซีควิโนลีนทำหน้าที่เป็น recognition unit เพื่อดักจับ  $Hg^{2+}$  เมื่อเปรียบเทียบกับหมู่แทนที่ด้วยกัน พบว่า 5a ในตัวทำละลาย  $CH_3CN$  เปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีแดงอย่างชัดเจนเมื่อทำปฏิกิริยากับ  $Hg^{2+}$  ในขณะที่ไอออนแข่งขันอื่น ๆ สีของ 5a ไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 2 ยกเว้น  $Cu^{2+}$  ที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดได้สองแบบคือ ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 1.0 equiv จะเหนี่ยวนำให้เกิด red-shift (เหลืองเปลี่ยนเป็นแดง) ในขณะที่ความเข้มข้นมากกว่า 1.0 equiv จะเหนี่ยวนำให้เกิด blue-shift (แดงเปลี่ยนเป็นไม่มีสี) และเมื่อพิจารณาจากความแตกต่างของความยาวคลื่นสูงสุดของ 5a และสารเชิงซ้อนที่เกิดกับ  $Hg^{2+}$  พบว่ามากที่สุดประมาณ 73 nm ( $\Delta\lambda$ ) อาจกล่าวได้ว่า 5a สามารถใช้ตรวจวัดได้ทั้ง  $Hg^{2+}$  และ  $Cu^{2+}$  ในทำนองเดียวกันสารประกอบที่เป็นอนุพันธ์เอโซเบนซีน 6 ที่ถูกสังเคราะห์ให้มีความจำเพาะกับ  $Hg^{2+}$  มากขึ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเช่นเดียวกันโดยผ่านกลไกการเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุล โดยที่หมู่เอโซเบนซีนทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในขณะที่อีกด้านหนึ่งของโมเลกุลโครโมไอออนฟอรทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (electron receptor) สีของสารละลายเปลี่ยนจากเหลืองเป็นสีส้มแดงจากการศึกษาไอออนรบกวนพบว่าไอออนแข่งขันอื่น ๆ เช่น  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Ni^{2+}$  ที่มีความเข้มข้นมากกว่า  $Hg^{2+}$  10 เท่า ไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของ 6 แต่อย่างใด ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณพบว่า 6 สามารถตรวจวัด  $Hg^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำแม่น้ำได้ระดับต่ำสุดเท่ากับ 1 และ 0.1 ppm สำหรับการตรวจวัดด้วยตาเปล่าและวิธี UV-Vis และมีค่าร้อยละการกลับคืนอยู่ในช่วง 94-95% ซึ่งการทดสอบให้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์โดยวิธี CVAAS (Nuriman et al., 2009)



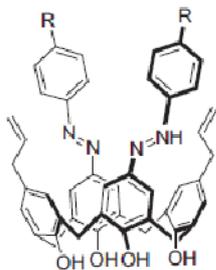
รูปที่ 2 สีของสารละลายของโครโมไอโอโนฟออร์ 5a กับ  $Hg^{2+}$  (ที่มา: Cheng et al., 2008)

การสังเคราะห์โครโมไอโอโนฟออร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอโซเบนซินร่วมกับหมู่คาร์ริกเอรีน (calix[4]arene) หรือคราวน์อีเทอร์ (crown ether) จัดเป็น chromogenic sensor อีกชนิดหนึ่งที่มีความนิยมโดยกลไกการเปลี่ยนแปลงสีของโครโมไอโอโนฟออร์เหล่านี้เกิดจากการเหนี่ยวนำของ  $Hg^{2+}$  โดยสีของสารละลายสามารถตรวจวัดได้ง่ายด้วยตาเปล่าโดยจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงเข้มเมื่อมี  $Hg^{2+}$  ซึ่งโครโมไอโอโนฟออร์ 7 หมู่คาร์ริกเอรีนไดอะซาคราวน์ (calix[4]arene diazacrown) ทำหน้าที่เป็นหมู่ดักจับ  $Hg^{2+}$  ที่มีความจำเพาะสูงสามารถตรวจได้ทั้ง  $Hg^{2+}$  และ  $Cd^{2+}$  โดยในการวิเคราะห์  $Hg^{2+}$  สเปกตรัมเปลี่ยนจาก 424 เป็น 500 nm ในขณะที่มี  $Cd^{2+}$  สารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีม่วง (591 nm) โดยสามารถวิเคราะห์  $Hg^{2+}$  และ  $Cd^{2+}$  ได้ต่ำสุดเท่ากับ 2 และ 1.6 ppm ตามลำดับ ส่วนไอออนแข่งขันอื่น ๆ ที่มีความเข้มข้นมากกว่า  $Hg^{2+}$  10 เท่า ไม่มีผลรบกวนการ

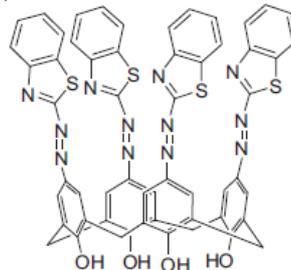
เปลี่ยนแปลงสี ข้อเด่นของโครโมไอโอโนฟออร์ 7 คือสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ (reversible sensor) โดยการเติม EDTA (Choi et al., 2001) ในทำนองเดียวกันโครโมไอโอโนฟออร์ 8 ที่แสดงการเปลี่ยนสีจากเหลือง ( $\lambda_{max}=359nm$ ) เป็นสีแดงเข้ม ( $\lambda_{max}=520 nm$ ) เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $Hg^{2+}$  (Kao et al., 2005) อนุพันธ์คาร์ริกเอรีนต่อกับหมู่เอโซที่มีเบนโซไทอะโซล 9 จะมีสีส้ม ( $\lambda_{max}=369nm$ ) เนื่องมาจากการทรานซิชัน  $\pi-\pi^*$  ของ N=N ที่ต่อกับเบนโซไทอะโซลและจะปรากฏเป็นสีแดงสด ( $\lambda_{max}=518nm$ ) เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $Hg^{2+}$  โดย  $Hg^{2+}$  จะถูกจับที่ตำแหน่งอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนของเบนโซไทอะโซลโดย 9 นำไปประยุกต์เป็น test kit โดยเคลือบบนกระดาษกรอง การทดสอบพบว่าสีของชุดทดสอบเปลี่ยนจากสีส้มเป็นน้ำตาลเข้มที่มีความเข้มข้นของ  $Hg^{2+}$  ไม่น้อยกว่า 20 ppm (Bingol et al., 2010)



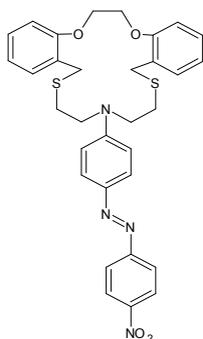
(7)



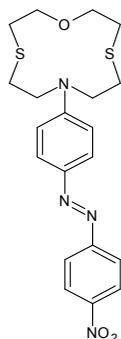
(8)



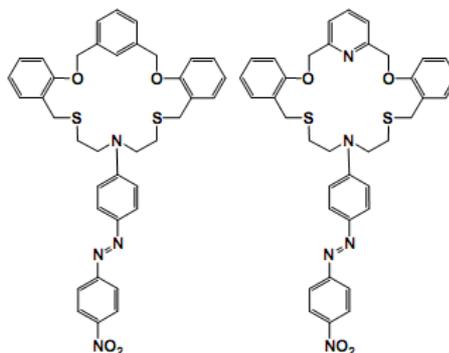
(9)



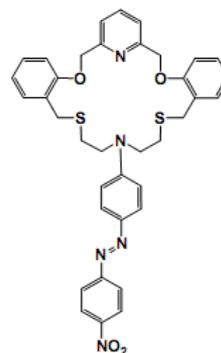
(10)



(11)



(12)



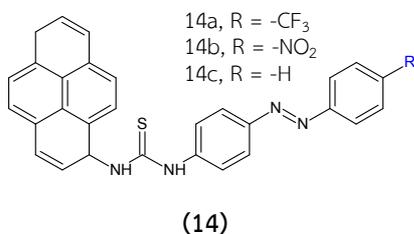
(13)

อนุพันธ์ของเฮโซโนโตรเบนซีน ได้ถูกออกแบบร่วมกับหมู่ควารนีนโทอะหรือควารนีนเอซา **10-13** โดยอาศัยความจำเพาะของอะตอมซัลเฟอร์หรือไนโตรเจนที่มีต่อกับ  $Hg^{2+}$  ซึ่งส่วนนี้จะถูกออกแบบให้เป็นส่วน recognition unit ของสารละลายเปลี่ยนจากส้มแดงเป็นเหลืองทองโครโมไอโอโนฟอร์ **10** อาศัยการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสีด้วยเกลือในสถานะที่มี  $Hg^{2+}$  จากสารละลายสีแดง ( $\lambda_{max}=480$  nm) เป็นสีเหลือง ( $\lambda_{max}=357$  nm) พบว่า  $Fe^{2+}$  และ  $Cu^{2+}$  ลดสีของสารละลายเช่นกันแต่ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรเมตรี ความยาวคลื่นสูงสุดของ **10** ที่มี  $Fe^{2+}$  และ  $Cu^{2+}$  ไม่รบกวนการวิเคราะห์ของ  $Hg^{2+}$  โดยกลไกที่เกิดขึ้นใน **10** พบว่าไอออนลบต่างชนิดกันมีผลต่อการเปลี่ยนสีของสารละลาย เช่น  $NO_3^-$  หรือ  $ClO_4^-$  สเปกตรัมจะเลื่อนเป็น 367 และ 350 nm ตามลำดับ ซึ่งสารละลายจะเป็นสีเหลือง ในขณะที่ถ้าเติมไอออน

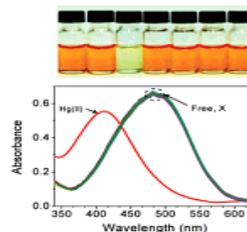
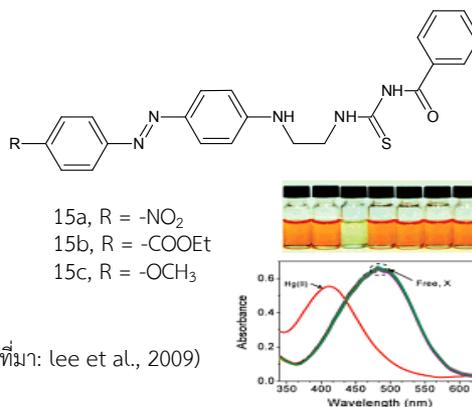
ลบอื่น ๆ เช่น  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$  และ  $SO_4^{2-}$  สารละลายจะไม่เปลี่ยนแปลงสีแต่อย่างใด (Lee et al., 2006) ส่วนกลไกของ **11** พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ **11** ต่อ  $Hg^{2+}$  เป็น 1:2 จึงให้เหตุผลได้ว่า  $Hg^{2+}$  ตัวหนึ่งอาจจับกับอะตอมซัลเฟอร์หรือไนโตรเจนของโมเลกุลที่เป็นวง ส่วนอีกตัวหนึ่งจับกับหมู่เฮโซโซ ทำให้อัตราการเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุลส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงแบบ blue-shift ขึ้น (Yan et al., 2008) กลไกดังกล่าวข้างต้นเกิดขึ้นเช่นเดียวกับโครโมไอโอโนฟอร์ **12** และ **13** (Lee et al., 2009)

การออกแบบโครโมไอโอโนฟอร์หมู่เฮโซโซเบนซีนร่วมกับไทโอยูเรีย เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันไทโอยูเรียสามารถดักจับ  $Hg^{2+}$  โดยการเกิดโคเวเลนต์กับอะตอมซัลเฟอร์และออกซิเจนดังนั้นหมู่ฟังก์ชันไทโอยูเรียจึงถูกออกแบบเป็น recognition unit กับ  $Hg^{2+}$  โดยกลไกการเปลี่ยนสีของ **14** และ **15** เกิดผ่านกลไก

การกำจัดซัลเฟอร์ (desulfurization) ด้วยการเหนี่ยวนำของ  $\text{Hg}^{2+}$  (Cheng et al., 2009) สารละลายของโครโมไอโอโนฟอร์ **14** และ **15** เปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลืองทอง ภายใน 1 นาที หมู่เอโซเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ต่างกันซึ่งทำหน้าที่เป็นส่วนแสดงสัญญาณโดยผ่านกลไกการเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุลชนิดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดด้วยตาเปล่าของ **14a** และ **15a** ใน DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  (9:1 v/v) เท่ากับ 2 และ 0.2 ppm ตามลำดับ ปัจจัยของหมู่แทนที่ในส่วนแสดงสัญญาณมีผลเล็กน้อยต่อการเปลี่ยนสีของสารละลาย ซึ่งลักษณะการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีเหลืองเข้มเป็นไม่มีสี ซึ่งแตกต่างกันที่ผลต่างความยาว



คลื่นสูงสุดเท่านั้น เมื่อเปรียบเทียบหมู่แทนที่ของ **14a** กับ **14b** และ **14c** แม้ว่าทั้งสามจะสามารถแสดงผลการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อทำปฏิกิริยากับ  $\text{Hg}^{2+}$  ได้เช่นเดียวกัน แต่ **14b** และ **14c** มีผลการรบกวนจาก  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  อย่างมีนัยสำคัญแต่พบว่า **15a** เป็นโครโมไอโอโนฟอร์ที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ **15b** และ **15c** (Lee et al., 2007) ในการศึกษาไอออนแข่งขันอื่นในสถานะเดียวกับการวิเคราะห์  $\text{Hg}^{2+}$  พบว่าทั้ง **14a** และ **15a** ไอออนแข่งขันอื่น ๆ เช่น หมู่แอลคาไล แอลคาไลเอิร์ท  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Cd}^{2+}$  ไม่แสดงผลการเปลี่ยนแปลงสีแต่อย่างใด



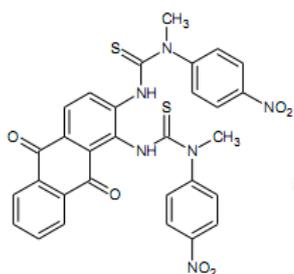
## 2. โครโมไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่ไทโอยูเรีย

การออกแบบโครโมไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่ไทโอยูเรีย (thiourea) เป็น recognition unit ซึ่งมีความจำเพาะสูงกับ  $\text{Hg}^{2+}$  เนื่องจากหมู่  $\text{C}=\text{S}$  จับกับ  $\text{Hg}^{2+}$  ได้ดีตามทฤษฎี HSAB อนุพันธ์ของแอนทราควิโนน (anthraquinone) **16** ในตัวทำละลาย DMSO/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (1:9 v/v) มีสีเหลืองทอง ( $\lambda_{\text{max}}=458$  nm) แต่เมื่อมี  $\text{Hg}^{2+}$  สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน ( $\lambda_{\text{max}}=400$  nm) กลไกโดยเกิดผ่านพันธะโคเวเลนซ์ระหว่าง  $\text{Hg}^{2+}$  กับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมซัลเฟอร์ นอกจาก  $\text{Hg}^{2+}$  แล้ว  $\text{Ag}^+$  สามารถเปลี่ยนสีของ **16** เป็นสีแดง ( $\lambda_{\text{max}}=522$  nm) ในขณะที่

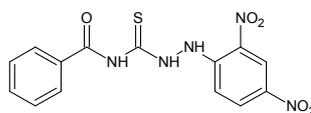
ไอออนแข่งขันอื่น ๆ ไม่เปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย (Yang et al., 2007) โครโมไอโอโนฟอร์ **17** โดยออกแบบให้หมู่ไดไนโตรฟีนิลเป็นส่วนแสดงสัญญาณ โดยสารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีเหลืองอ่อนเมื่อมี  $\text{Hg}^{2+}$  ในตัวทำละลาย DMSO ความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดด้วยตาเปล่าและวิธี UV-Vis อยู่ในระดับ  $5 \mu\text{M}$  (1 ppm) และ  $0.1 \mu\text{M}$  (20 ppb) ตามลำดับ (Lin et al., 2013) โครโมไอโอโนฟอร์ **18** ออกแบบร่วมกับอนุภาคนาโนของทองคำโดยมีข้อเด่นคือละลายในน้ำ โดยหมู่ฟังก์ชันไทโอยูเรียสามารถดักจับ  $\text{Hg}^{2+}$  โดยการเกิดโคเวเลนซ์กับอะตอม S และ O (Leng et al., 2009) โครโมไอโอโนฟอร์ **19** ออกแบบโดยอาศัยสีน้ำ-

เงินของ Nile-blue เป็นส่วนแสดงสัญญาณโดยให้หมู่ไทโอยูเรียเป็น recognition unit กับ  $Hg^{2+}$  เมื่อ 19 ทำปฏิกิริยากับ  $Hg^{2+}$  กลไกที่เกิดขึ้นเป็นการกำจัดซัลเฟอร์ ด้วยการเหนี่ยวนำของ  $Hg^{2+}$  (ในการทำงานเดียวกับ 17 และ 18) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของ

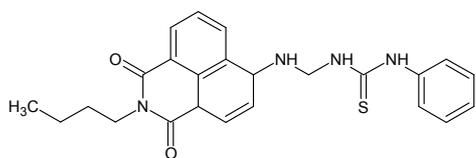
สารละลายอย่างชัดเจนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง นอกจากนี้สามารถตรวจด้วยตาเปล่าแล้ว 19 ยังสามารถตรวจวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งมีขีดการตรวจวัดต่ำสุดน้อยกว่า 1 ppb และจุดเด่นของ 19 สามารถละลายในน้ำ (Lee et al., 2009)



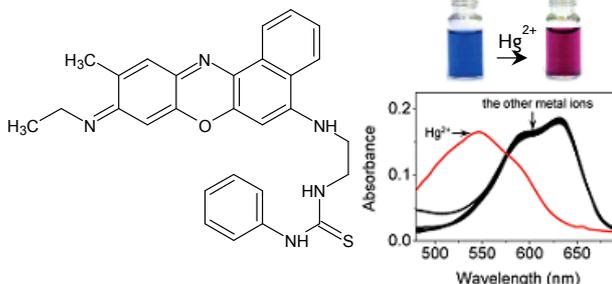
(16)



(17) (ที่มา: ดัดแปลงจาก Lin et al., 2013)



(18)



(19) (ที่มา: ดัดแปลงจาก Lee et al., 2009)

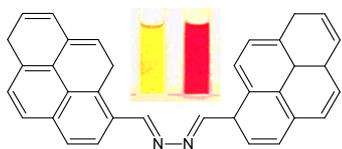
### 3. โครโมไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่เอซีน

การออกแบบโครโมไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่แทนที่อนุพันธ์เอซีน ( $R_2C=N-N=CR_2$ ) เนื่องจาก  $C=N$  เกิดปฏิกิริยากับ  $Hg^{2+}$  ได้ดี ดังนั้นจึงออกแบบให้เป็นส่วน recognition unit และส่วนแสดงสัญญาณจะเป็นการเคลื่อนย้ายประจุจากหมู่แทนที่เช่นหมู่ไพรีน (pyrene) 20 (Martinez et al., 2005) และหมู่คูมาริน (coumarin) 21 (Sheng et al., 2008) ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนไปยังหมู่เอซีนที่เป็นหมู่รับอิเล็กตรอนจากการเหนี่ยวนำของ  $Hg^{2+}$  การเปลี่ยนแปลงสีของ 20 ใน  $CH_3CN$  เมื่อทำปฏิกิริยากับ  $Hg^{2+}$  ซึ่งสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายได้ง่ายและชัดเจนด้วยตาเปล่าจากสีเหลืองเป็นสีชมพูเข้ม (จาก  $\lambda_{max}$  391 ถึง

515 nm) แต่  $Cu^{2+}$  แสดงผลการรบกวนการวิเคราะห์ ส่วน 21 ทั้งหมู่เอซีนและคาร์บอนิลของคูมารินจะเป็นส่วนดักจับ  $Hg^{2+}$  ในตัวทำละลาย  $CH_3CN/H_2O$  (99:1v/v) สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลือง ( $\lambda_{max}=490$ ) เป็นสีม่วง ( $\lambda_{max}=565$  nm) แต่  $Fe^{3+}$  และ  $Pb^{2+}$  แสดงการเลื่อนลดลงของสเปกตรัมดูดกลืน (blue-shift) แต่เมื่อพิจารณาจากสีของสารละลายทั้งสองไอออนไม่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีเหมือนกับ  $Hg^{2+}$  การออกแบบและกลไกในลักษณะเดียวกัน อนุพันธ์เอซีนที่มีหมู่เฟอร์โรซีน (ferrocene) 22 เมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนปรอทจะเปลี่ยนจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีม่วง สามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งมีขีดจำกัดต่ำสุดเท่ากับ  $52 \mu M$  (10 ppm) ในตัวทำ

ละลาย CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (7:3v/v) (Caballero et al., 2005) ในการประยุกต์เพื่อทำเป็นชุดทดสอบอย่างง่ายในภาคสนาม โครโมไอโอโนฟอรั 22 เคลือบบนกระดาษเซลลูโลสที่สามารถตรวจวัดด้วยตาเปล่าที่ความเข้มข้นต่ำสุด 10 ppm (Diez-Gil et al., 2007) อนุพันธ์เอซีนที่มีหมู่เพอโรซีน 23 และ 24 ได้ออกแบบให้มีความจำเพาะกับ Hg<sup>2+</sup> และสามารถตรวจวัดผ่านสแกนกลไกปฏิกิริยารีดอกซ์ (เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า) และการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีทั้ง 23 และ 24 ใน CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (3:7v/v) เปลี่ยนจากสีแดงเป็นสี

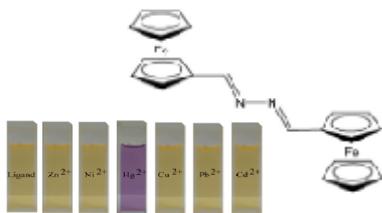
เขียวเข้ม (Zapata et al., 2009, 2010) ในกรณี 23 ผลของตัวทำละลายอาจส่งผลต่อการรบกวนของไอออนแข่งขันได้ เช่นเมื่อใช้ CH<sub>3</sub>CN พบว่า Zn<sup>2+</sup> และ Pb<sup>2+</sup> เหนียวน้ำให้เปลี่ยนเป็นสีเทาและม่วง ตามลำดับ ในขณะที่ถ้าเป็น CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (3:7v/v) ทั้ง Zn<sup>2+</sup> และ Pb<sup>2+</sup> จะยังคงปรากฏเป็นสีแดง 23 ได้ประยุกต์ให้เป็น test kit ด้วยการเคลือบบนกระดาษกรองโดยอาศัยสมบัติของตัวทำละลาย CH<sub>3</sub>CN สำหรับตรวจวัด Zn<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup> และ Hg<sup>2+</sup>



(20) (ที่มา: ดัดแปลงจาก Martinez et al., 2005)



(21) (ที่มา: ดัดแปลงจาก Cheng et al., 2008)



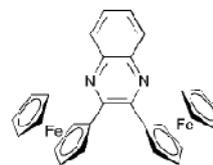
(ที่มา: ดัดแปลงจาก Diez-Gil et al., 2007)

(22)



(ที่มา: ดัดแปลงจาก Zapata et al., 2009)

(23)

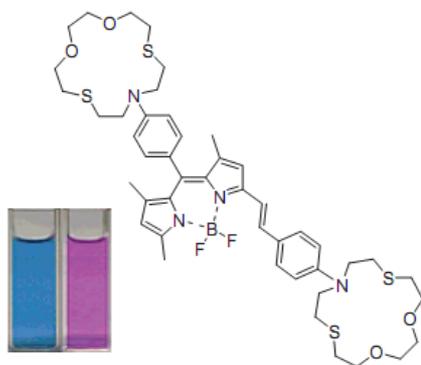


(24)

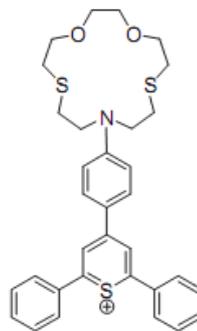
#### 4. โครโมไอโอโนฟอรัที่มีหมู่ควารานีเอเทอร์

แนวคิดการออกแบบโครโมไอโอโนฟอรัที่มีหมู่ของไดไทอะ-เอซาคควารานีเอเทอร์ 25 และ 26 โดยหมู่ไดไทอะ-เอซาคควารานีเอเทอร์จะเป็นส่วน recognition unit กับ Hg<sup>2+</sup> โดย 25 มีสีน้ำเงินม่วง ( $\lambda_{max}$ =606 nm) แต่จะเปลี่ยนเป็นสีชมพูแดง ( $\lambda_{max}$ =564 nm) เมื่อทำปฏิกิริยากับ Hg<sup>2+</sup> ในตัวทำละลาย THF/H<sub>2</sub>O (3:7 v/v) โดยไอออนแข่งขันอื่น ๆ ที่มีความเข้มข้น 10 equiv. ไม่แสดงผลรบกวนการเปลี่ยนแปลง

สีของ 25 อย่างมีนัยสำคัญ (Yuan et al., 2007) โครโมไอโอโนฟอรั 26 จะปรากฏสีของสารละลายเป็นสีน้ำเงินและจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อนเมื่อทำปฏิกิริยากับ Hg<sup>2+</sup> แต่ Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> และ Al<sup>3+</sup> แสดงการเลื่อนลดลงของสเปกตรัมดูดกลืนเล็กน้อย (blue-shift) โดยทั้ง 25 และ 26 สามารถวิเคราะห์ Hg<sup>2+</sup> ได้ทั้งแบบอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีและการเรืองแสงโดยผ่านกลไกการเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุลจากอะตอมไนโตรเจนในวงไดไทอะ-เอซาคควารานีเอเทอร์ให้อิเล็กทรอนิกส์



(25) (ที่มา: ดัดแปลงจาก Yuan et al., 2007)



(26)

นอกจากโครโมไอออนฟอรัที่ได้กล่าวมาในกลุ่มข้างต้นแล้วยังมีรายงานวิจัยที่เสนอการออกแบบและสังเคราะห์โครโมไอออนฟอรัที่มีความจำเพาะกับ  $Hg^{2+}$  โดยอาศัยความชอบจับกันระหว่าง  $Hg^{2+}$  กับอะตอมของซัลเฟอร์หรือไนโตรเจนตามทฤษฎี HSAB เช่นหมู่ไดอะโซล (diazole) และไทเอโซล (thiazole) เป็นต้น (Tan and Yan, 2008; Tatay et al., 2006)

## บทสรุป

จากโครงสร้างของโมเลกุลของโครโมไอออนฟอรัข้างต้นทั้งหมดจะเห็นได้ว่าการออกแบบและสังเคราะห์โครโมไอออนฟอรัให้มีทั้งสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีที่จะสังเกตได้ง่ายและมีความจำเพาะกับ  $Hg^{2+}$  นับได้ว่ามีความสำคัญอย่างยิ่งเพราะจำเป็นต้องออกแบบให้ส่วน recognition unit มีความจำเพาะต่อ  $Hg^{2+}$  โดยไม่เกิดปฏิกิริยากับไอออนแข่งขันอื่น ๆ และในส่วนแสดงสัญญาณต้องออกแบบให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีโดยผ่านกลไกใดกลไกหนึ่ง เช่น การเคลื่อนย้ายประจุระหว่างโมเลกุลระหว่างผู้ให้และผู้รับอิเล็กตรอน หรือการกำจัดซัลเฟอร์ หรือการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร เป็นต้น อย่างไรก็ตามข้อจำกัดประการหนึ่งของโครโมไอออนฟอรัเหล่านี้คือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจะไม่ละลายน้ำหรือละลายได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในการ

ตรวจวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์หรือตัวทำละลายผสมกับน้ำ เช่น  $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CN/H_2O$ ,  $DMSO/CH_3CN$ ,  $EtOH/H_2O$  และ  $THF/H_2O$  เป็นต้น ดังนั้นการออกแบบ chromogenic sensor จึงได้รับความสนใจและพัฒนาทั้งส่วน recognition unit และส่วนแสดงสัญญาณ เช่นการออกแบบให้มีความจำเพาะกับ  $Hg^{2+}$  มากขึ้น การสังเคราะห์โครโมไอออนฟอรัที่สามารถละลายน้ำได้ให้มีสภาพไวและตรวจวัด  $Hg^{2+}$  ในระดับที่ต่ำ ๆ และพัฒนาให้สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ภาคสนาม เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย รวดเร็วและไม่ต้องใช้เครื่องมือราคาสูงมากนัก

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนครที่ให้การสนับสนุนผู้เขียนได้ทำงานวิจัยร่วมกับหน่วยปฏิบัติการวิจัยการวิเคราะห์เชิงสภาวะแวดล้อม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## เอกสารอ้างอิง

Amin, A. S. and El-Sayed, G. O. (2001). Colorimetric microdetermination of mercury(II) with some quinoxaline azo compounds in presence of

- an anionic surfactant. *Monatsh Chem Chem Mon.* 132(5): 587-596.
- Bingol, H., Kocabas, E., Zor, E. and Coskun, A. (2010). A novel benzothiazole based azocalix[4]arene as a highly selective chromogenic chemosensor for  $Hg^{2+}$  ion: A rapid test application in aqueous environment. *Talanta* 82(4): 1538-1542.
- Caballero, A., Martínez, R., Lloveras, V., Ratera, I., Vidal-Gancedo, J., Wurst, K., Tárraga, A., Molina, P. and Veciana, J. (2005). Highly selective chromogenic and redox or fluorescent sensors of  $Hg^{2+}$  in aqueous environment based on 1,4-disubstituted azines. *J Am Chem Soc.* 127(45): 15666-15667.
- Cheng, C. C., Chen, Z. S., Wu, C. Y., Lin, C. C., Yang, C. R. and Yen, Y. P. (2009). Azo dyes featuring a pyrene unit: New selective chromogenic and fluorogenic chemodosimeters for Hg(II). *Sens Actuators B.* 142(1): 280-287.
- Cheng, Y., Zhang, M., Yang, H., Li, F., Yi, T. and Huang, C. (2008). Azo dyes based on 8-hydroxyquinoline benzoates: Synthesis and application as colorimetric  $Hg^{2+}$ -selective chemosensors. *Dyes Pigments* 76(3): 775-783.
- Choi, M. J., Kim, M. Y. and Chang, S.-K. (2001). A new Hg-selective chromoionophore based on calix[4]arene diazacrown ether. *Chem Commun.* (17): 1664-1665.
- Diez-Gil, C., Caballero, A., Ratera, I., Tárraga, A., Molina, P. and Veciana, J. (2007). Naked-eye and selective detection of mercury(II) ions in mixed aqueous media using a cellulose-based support. *Sensors* 7(12): 3481-3488.
- Kao, T. L., Wang, C. C., Pan, Y. T., Shiao, Y. J., Yen, J. Y., Shu, C. M., Lee, G. H., Peng, S. M. and Chung, W. S. (2005). Upper rim allyl- and arylazo-coupled calix[4]arenes as highly sensitive chromogenic sensors for  $Hg^{2+}$  ion. *J Org Chem.* 70(8): 2912-2920.
- Kaur, N. and Kumar, S. (2011). Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron* 67(48): 9233-9264.
- Lee, M. H., Cho, B. K., Yoon, J. and Kim, J. S. (2007). Selectively chemodosimetric detection of Hg(II) in aqueous media. *Org Lett.* 9(22): 4515-4518.
- Lee, M. H., Lee, S. W., Kim, S. H., Kang, C. and Kim, J. S. (2009). Nanomolar Hg(II) detection using Nile blue chemodosimeter in biological media. *Org Lett.* 11(10): 2101-2104.
- Lee, S. J., Jung, J. H., Seo, J., Yoon, I., Park, K. M., Lindoy, L. F. and Lee, S. S. (2006). A chromogenic macrocycle exhibiting cation-selective and anion-controlled color change: An approach to understanding structure-color relationships. *Org Lett.* 8(8): 1641-1643.
- Leng, B., Zou, L., Jiang, J. and Tian, H. (2009). Colorimetric detection of mercuric ion ( $Hg^{2+}$ ) in aqueous media using chemodosimeter-functionalized gold nanoparticles. *Sens Actuators B.* 140(1): 162-169.
- Lin, Q., Fu, Y. P., Chen, P., Wei, T. B. and Zhang, Y. M. (2013). Colorimetric chemosensors designed to provide high sensitivity for  $Hg^{2+}$  in aqueous solutions. *Dyes Pigments* 96(1): 1-6.
- Martínez, R., Espinosa, A., Tárraga, A. and Molina, P. (2005). New  $Hg^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  selective chromo- and fluoroionophore based on a bichromophoric azine. *Org Lett.* 7(26): 5869-5872.
- Nuriman, Kuswandi, B. and Verboom, W. (2009). Selective chemosensor for Hg(II) ions based on tris[2-(4-phenyldiazenyl)phenylaminoe

- thoxy]cyclotrimeratrylene in aqueous samples. *Anal Chim Acta.* 655(1–2): 75-79.
- Prodi, L., Bolletta, F., Montalti, M. and Zaccheroni, N. (2000). Luminescent chemosensors for transition metal ions. *Coord Chem Rev.* 205(1): 59-83.
- Quang, D. T. and Kim, J. S. (2010). Fluoro- and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens. *Chem Rev.* 110(10): 6280-6301.
- Sheng, R., Wang, P., Liu, W., Wu, X. and Wu, S. (2008). A new colorimetric chemosensor for  $Hg^{2+}$  based on coumarin azine derivative. *Sens Actuators B.* 128(2): 507-511.
- Suksai, C. and Tuntulani, T. (2003). Chromogenic anion sensors. *Chem Soc Rev.* 32 (4): 192-202.
- Tan, J. and Yan, X.-P. (2008). 2,1,3-Benzoxadiazole-based selective chromogenic chemosensor for rapid naked-eye detection of  $Hg^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Talanta* 76(1): 9-14.
- Tatay, S., Gaviña, P., Coronado, E. and Palomares, E. (2006). Optical mercury sensing using a benzothiazolium hemicyanine dye. *Org Lett.* 8(17): 3857-3860.
- Yan, Y., Hu, Y., Zhao, G. and Kou, X. (2008). A novel azathia-crown ether dye chromogenic chemosensor for the selective detection of mercury(II) ion. *Dyes Pigments* 79(2): 210-215.
- Yang, H., Zhou, Z., Li, F., Yi, T. and Huang, C. (2007). New  $Hg^{2+}$  and  $Ag^+$  selective colorimetric sensor based on thiourea subunits. *Inorg Chem Commun.* 10(10): 1136-1139.
- Yuan, M., Li, Y., Li, J., Li, C., Liu, X., Lv, J., Xu, J., Liu, H., Wang, S. and Zhu, D. (2007). A colorimetric and fluorometric dual-modal assay for mercury ion by a molecule. *Org Lett.* 9(12): 2313-2316.
- Zapata, F., Caballero, A., Espinosa, A., Tárrega, A. and Molina, P. (2009). A selective redox and chromogenic probe for  $Hg(II)$  in aqueous environment based on a ferrocene-azaquinoxaline dyad. *Inorg Chem.* 48(24): 11566-11575.
- Zapata, F., Caballero, A., Molina, P. and Tarraga, A. (2010). A ferrocene-quinoxaline derivative as a highly selective probe for colorimetric and redox sensing of toxic mercury(II) cations. *Sensors* 10(12): 11311-11321.

