

การออกแบบเซ็นเซอร์และตัวดูดซับเพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโลหะ โดยใช้ไอโอโนฟอร์
ชนิดอะไซคลิกที่มีอะตอมของซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ*

Design of Sensors and adsorbents for Determination of Metal Ions via
Acyclic Ionophore Containing Sulfur and Nitrogen Atoms

นันทนิตย์ วานิชาชีวะ Nantanit Wanichacheva**

ธมน พวงสำลี Thamon Puangsamlee**

ศศิวิมล ไกรทอง Sasiwimon Kraithong**

วรารพ ภาราดามิตร Varaporn Paradamit **

บทคัดย่อ

ไอออนโลหะมีบทบาทและหน้าที่สำคัญในระบบชีวเคมี ชีวภาพ ตลอดจนในสิ่งแวดล้อม ถึงแม้ว่าโลหะหลายชนิดจะมีประโยชน์ต่อระบบเคมีและชีวภาพ เช่น แคลเซียม โซเดียม และ สังกะสี แต่ไอออนโลหะบางชนิดกลับมีความเป็นพิษร้ายแรงเช่น โปรท แคดเมียม และ ตะกั่ว ในปัจจุบัน การออกแบบและสังเคราะห์เซ็นเซอร์หรือตัวดูดซับที่สามารถดักจับไอออนได้อย่างจำเพาะเจาะจงจึงมีความสำคัญสำหรับการแก้ปัญหาปนเปื้อนของไอออนโลหะในสิ่งแวดล้อม โดยการออกแบบเซ็นเซอร์จะคำนึงถึงขนาดช่องว่างของเซ็นเซอร์ที่เหมาะสมกับขนาดไอออน และ/หรือ การเกิดอันตรกิริยาของอะตอมในโมเลกุลเซ็นเซอร์ที่เหมาะสมกับชนิดไอออน ในบทความนี้จะกล่าวถึงการนำไอโอโนฟอร์ชนิดอะไซคลิก ที่มีอะตอมของซัลเฟอร์และอะตอมของไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl] ethanamine มาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์สำหรับการดักจับไอออนปรอทอย่างมีความจำเพาะเจาะจง รวมไปถึงการปรับเปลี่ยนพื้นผิวของตัวดูดซับเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะ

* บทความวิชาการนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้ด้านการนำ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนัก

The aim of this journal is presentation about utilization of 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine ligand for heavy metal ions sensors

** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร e-mail: wanichacheva.nantanit@gmail.com, nantanit@su.ac.th

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University e-mail: wanichacheva.nantanit@gmail.com, nantanit@su.ac.th

Abstract

Metal ions play an important role in many biochemical, biological and environmental systems. Several metal ions are essential in biological systems such as calcium, sodium and zinc ions; however, some metal ions are very toxic such as mercury, cadmium and lead ions. There are many techniques such as fluorescence spectroscopy and ion adsorption that could be utilized for detection of metal ions. Recently, a number of organic molecules have been designed and synthesized as new fluorescent sensors and ion adsorbents due to their high selectivity for the detection of metal ions. The design concept of these sensors is based on the fundamental requirement for the selective host-guest interactions and is designed based on a size fit to ions and/or favorable electrostatic interactions between atoms of the ionophore moiety and ions. This article will summarize recent developments in the field and focus on sensor design strategy based on acyclic ionophore containing sulfur and nitrogen atoms.

บทนำ

ในปัจจุบันการปนเปื้อนของไอออนโลหะในสิ่งแวดล้อม เป็นหนึ่งในปัญหาร้ายแรงสำหรับสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม เนื่องจากโรงงานอุตสาหกรรมมีการขยายจำนวนเพิ่มมากขึ้น เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ทำให้ชีวิตและความเป็นอยู่ของมนุษย์มีความสะดวกสบายมากขึ้น ซึ่งในกระบวนการผลิตต่างๆ นั้น มักจะเกิดสารเคมีที่เหลือจากกระบวนการผลิต หรือของเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง ซึ่งสารเคมีหรือของเสียเหล่านี้มักจะมีไอออนโลหะปนเปื้อนอยู่ด้วย ถึงแม้ว่าไอออนโลหะจะมีบทบาทและหน้าที่สำคัญในระบบชีวภาพและในสิ่งแวดล้อม ไอออนโลหะบางชนิดมีความจำเป็นและมีประโยชน์ต่อร่างกายมนุษย์เมื่อมีในปริมาณที่เหมาะสม เช่น เหล็ก ทองแดง แมงกานีส และ สังกะสี แต่เนื่องจากไอออนโลหะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน ไนโตรเจน หรือ ซัลเฟอร์ ซึ่งสารประกอบอินทรีย์เหล่านี้มีมากมายในร่างกายมนุษย์และในระบบชีวเคมี ชีวภาพ ตลอดจนในสิ่งแวดล้อม ดังนั้นเมื่อมีไอออนโลหะในปริมาณที่มากเกินไปจะส่งผลให้โครงสร้างของโปรตีนผิดปกติ เกิดการยับยั้งระบบเอนไซม์ และทำให้เกิดความเป็นพิษร้ายแรง หรือ ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง อีกทั้งมีไอออนโลหะบางชนิดที่สามารถก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต แม้เพียงได้รับไอออนนั้นๆ ในปริมาณเล็กน้อย ตัวอย่างเช่น การที่ร่างกายได้รับโลหะปรอท และ ตะกั่ว จะมีผลทำให้การทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ โลหะแคดเมียม และปรอท จะส่งผลต่อการทำงานของตับและไต ส่วนการที่ได้รับโลหะนิกเกิล โครเมียม และ แคดเมียมมากเกินไปจะมีผลเสียต่อกระดูก ฟัน และผิวหนัง [1]

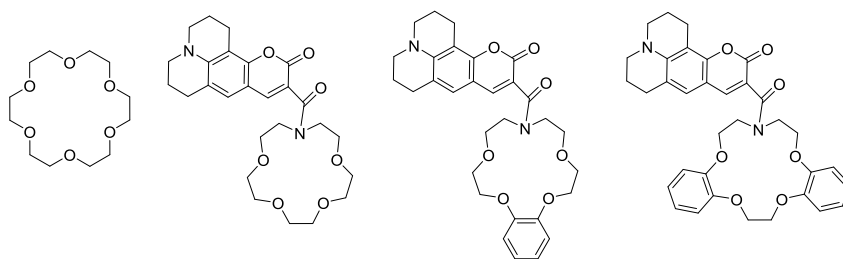
ในปัจจุบันได้มีการศึกษาและพัฒนาเทคนิคสำหรับวิเคราะห์ หรือดักจับไอออนโลหะอย่างจำเพาะเจาะ เช่น การสังเคราะห์เซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนโลหะ และการพัฒนาตัวดูดซับไอออน ให้มีความสะดวกสำหรับการใช้ในภาคสนาม เทคนิคเหล่านี้อาศัยอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโฮสต์-เกสต์ (host-guest chemistry) ในการออกแบบการสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่สามารถดักจับแอนไอออน แคทไอออน หรือโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น

โปรตีน หรือเอนไซม์ โดยการออกแบบโมเลกุลโฮสต์ (host) ให้จับกับโมเลกุลเกสต์ (guest) ได้อย่างจำเพาะเจาะจงนั้นต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมในด้านต่อไปนี้คือ 1. โครงสร้างโมเลกุลของโฮสต์ควรมีขนาดรูปร่างหรือขนาดช่องว่างที่เหมาะสม (size fit requirement) ต่อโมเลกุลเกสต์ เพื่อเพิ่มความจำเพาะของการวิเคราะห์และ/หรือ 2. อันตรกิริยา (interaction) ที่จะเกิดขึ้นระหว่างไอออนฟอรกับไอออนที่ต้องการตรวจจับ ซึ่งสามารถเกิดได้หลายลักษณะ เช่น อันตรกิริยาไอออน-ไอออน (ion-ion interaction) อันตรกิริยาไอออน-ไดโพล (ion-dipole interaction) อันตรกิริยาไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole interaction) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) อันตรกิริยาไพ-ไพ ($\pi - \pi$ interaction) และ อันตรกิริยาแคทไอออน-ไพ (cation- π interaction) เป็นต้น ซึ่งอันตรกิริยาดังกล่าวมีความแข็งแรงแตกต่างกัน หากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรงมาก การตรวจจับก็จะมีประสิทธิภาพที่ดี ดังนั้นการพัฒนาไอออนฟอร จะเป็นการพัฒนาความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์

การพัฒนาไอออนฟอรเพื่อประสิทธิภาพในการดักจับไอออน

การพัฒนาส่วนของไอออนฟอรเพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงต่อการดักจับไอออนนั้น สามารถพัฒนาได้จากขนาดและรูปร่างของไอออนฟอร ตัวอย่างเช่น การปรับปรุงโครงสร้างของ crown ether ซึ่งเป็นไอออนฟอรที่รู้จักกันเป็นอย่างดี ซึ่งค้นพบในครั้งแรกโดย Pedersen ในปี ค.ศ. 1967 พบว่า 18-crown-6 ether (รูป 1a) สามารถดักจับได้ทั้งไอออนโซเดียม (Na^+) และโพแทสเซียม (K^+) และเซ็นเซอร์ชนิด C343-crown (รูป 1b) สามารถดักจับได้ทั้งไอออนแคลเซียม (Ca^{2+}) และ ไอออนแมกนีเซียม (Mg^{2+}) จะเห็นได้ว่า 18-crown-6 ether (รูป 1a) และเซ็นเซอร์ชนิด C343-crown (รูป 1b) ไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งเนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุล crown ether มีความยืดหยุ่น (flexible) มากเกินไป เมื่อเกิดอันตรกิริยาจึงเกิดการม้วนตัว (self-assembly) พันรอบไอออนโลหะได้ จึงทำให้การตรวจวัดไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งเมื่อมีไอออนอีกชนิดเจือปนเป็นไปได้ยาก

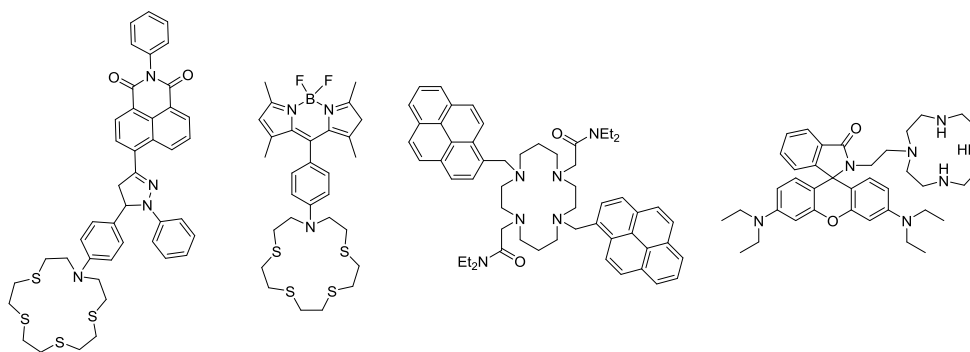
จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีการพัฒนาไอออนฟอรต่อๆ มาโดยพัฒนาจากโครงสร้างของ crown ether ร่วมกับหลักการ “preorganization” ซึ่งมีหลักการที่ว่า เมื่อไอออนฟอรดักจับกับไอออนโลหะ ไอออนฟอรจะใช้พลังงานเพียงเล็กน้อย เพื่อให้เกิดกระบวนการปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้มีขนาดและโครงสร้างเหมาะสมต่อไอออน ในทางตรงกันข้ามหากไอออนฟอรมีความยืดหยุ่นน้อยลง มีขนาดและช่องว่างเหมาะสมกับไอออนแล้วกระบวนการดังกล่าวจึงไม่จำเป็นต้องใช้ ซึ่งกระบวนการ preorganization นี้จะทำให้ไอออนฟอรดักจับไอออนอย่างจำเพาะเจาะจงและมีประสิทธิภาพมากขึ้น ตัวอย่างการศึกษาของ Taziaux และคณะ [6] ในปี ค.ศ. 2004 ได้ปรับเปลี่ยนโครงสร้างของไอออนฟอรที่มีส่วนของ crown ether ให้มีความยืดหยุ่นน้อยลงโดยการเพิ่มหมู่เบนซีนต่อเข้ากับ crown ether ทำให้เซ็นเซอร์ถูก preorganize ทำให้มีความยืดหยุ่นน้อยลง และมีขนาดเหมาะสมกับแมกนีเซียม จึงทำให้เซ็นเซอร์ทั้งสองชนิดนี้มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนแมกนีเซียมสูง (รูป 1c และ 1d)



a) 18-crown-6 b) C343-crown [2] c) Mg^{2+} เซ็นเซอร์ [2] d) Mg^{2+} เซ็นเซอร์ [2]

รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ที่ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้างโดยใช้หลักการ preorganization เพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการดักจับไอออน

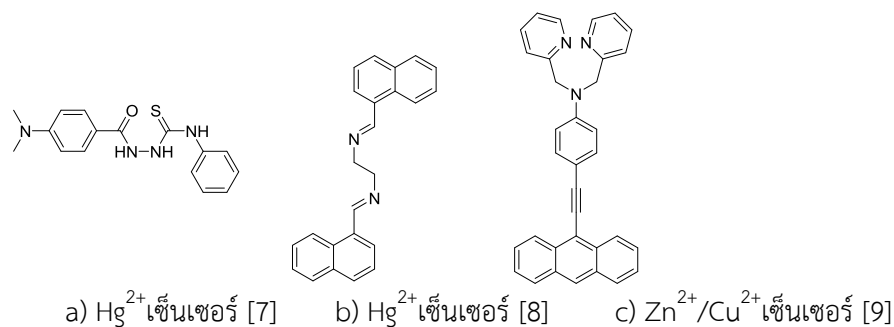
นอกจากการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างของไอโอโนฟอร์แล้ว ยังสามารถพัฒนาปรับเปลี่ยนประสิทธิภาพของไอโอโนฟอร์ โดยใช้ชนิดอะตอมที่มีอันตรกิริยาเหมาะสมกับชนิดไอออนสำหรับโลหะ โดยใช้หลักของ Pearson hard and soft (Lewis) acids and bases (HSAB) มาเกี่ยวข้อง จากหลักการที่ว่า soft acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแรงกับ soft base ในขณะที่ hard acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแรงกับ hard base ดังนั้น crown ether ซึ่งมีอะตอมออกซิเจน (hard base) เป็นองค์ประกอบจึงเกิดแรงกระทำที่ดีกับไอออนแอลคาไลน์ และ ไอออนแอลคาไลน์เอิร์ธซึ่งมีคุณสมบัติเป็น hard acid ในทางตรงข้ามเมื่อปรับเปลี่ยนอะตอมออกซิเจนของ crown ether เป็นอะตอมซัลเฟอร์ และ ไนโตรเจน (soft base) จะทำให้ไอออนโลหะที่มีคุณสมบัติเป็น soft acid เช่น ไอออนปรอท ไอออนทองแดง ไอออนเงิน และ ไอออนแคดเมียม สามารถถูกดักจับได้อย่างมีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น สำหรับไอออนโลหะที่มีคุณสมบัติเป็น borderline acid เช่น ไอออนโคบอลต์ ไอออนนิกเกิล ไอออนตะกั่ว และ ไอออนสังกะสี มักชอบที่จะถูกดักจับด้วยไอโอโนฟอร์ที่มีอะตอมไนโตรเจน ส่วนไอออนโครเมียมและไอออนอลูมิเนียม ซึ่งถูกจัดอยู่ในประเภท hard acid จึงมักชอบที่จะเกิดอันตรกิริยากับไอโอโนฟอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมออกซิเจน ดังรูปที่ 2



a) Hg^{2+} เซ็นเซอร์ [3] b) $Cu^{2+}/Ag^{+}/Hg^{2+}$ เซ็นเซอร์ [4] c) Cu^{2+}/Hg^{2+} เซ็นเซอร์ [5] d) Hg^{2+} เซ็นเซอร์ [6]

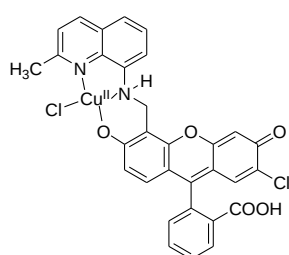
รูปที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ที่ไอโอโนฟอร์ประกอบด้วยอะตอมซัลเฟอร์ และ อะตอมไนโตรเจน

นอกจากนี้การใช้อะไซคลิกไอโอโนฟอร์ (acyclic ionophore) ก็เป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการพัฒนาประสิทธิภาพของไอโอโนฟอร์ โดยออกแบบให้โครงสร้างของไอโอโนฟอร์มีลักษณะเป็นสายโซ่ประกอบด้วยอะตอมชนิดที่เหมาะสมกับไอออนชนิดที่ต้องการตรวจวัด ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีของเซ็นเซอร์บางชนิดแสดงดังในรูปที่ 3 จากตัวอย่างงานวิจัยของ Wu และ คณะ [5] ได้สังเคราะห์เซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วย benzoylthiourea (รูป 3a) ซึ่งมีอะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบ และนำมาใช้ตรวจวัดไอออนปรอทได้อย่างจำเพาะเจาะจง ในปีเดียวกัน Shiraiishi และ คณะ [6] ได้สังเคราะห์ bisnaphthyl azadine เซ็นเซอร์ที่มีอะตอมไนโตรเจนในโครงสร้าง (รูป 3b) และพบว่าเซ็นเซอร์สามารถดักจับไอออนปรอทได้อย่างจำเพาะเจาะจง ต่อมาได้พบว่าเซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยไอโอโนฟอร์ชนิด *N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl) ethylenediamine เชื่อมต่อเข้ากับ anthracene (รูป 3c) สามารถดักจับไอออนได้สองชนิด ได้แก่ ไอออนสังกะสี และทองแดง เนื่องจากไอโอโนฟอร์ชนิดนี้มีอะตอมไนโตรเจนสามอะตอมเป็นส่วนประกอบและสามารถทำให้เกิดอันตรกิริยากับไอออนสังกะสี และ ไอออนทองแดงได้ดี

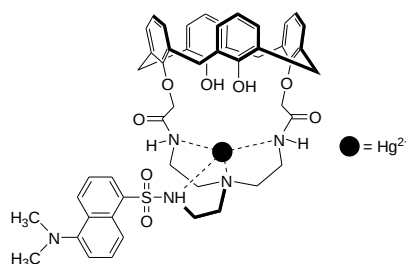


รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยอะไซคลิกไอโอโนฟอร์

จากงานวิจัยตัวอย่างที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าการใช้อะไซคลิกไอโอโนฟอร์ (acyclic ionophore) ที่ประกอบด้วยอะตอมที่เหมาะสมกับไอออนชนิดที่ต้องการตรวจวัด สามารถประยุกต์ใช้ได้ดีในการออกแบบชนิดฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์ อย่างไรก็ตามเป็นที่สังเกตได้ว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์และไอออนโลหะจะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อตำแหน่งของอะตอมไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ของไอโอโนฟอร์ชนิดอะไซคลิกไอโอโนฟอร์ หรือไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะเป็นวง (thiocrown ether, cyclam และ calix[4]arene) อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอะตอมบนเซ็นเซอร์และไอออนโลหะได้ตัวอย่างเช่น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมต่างๆในเซ็นเซอร์และไอออนทองแดง (Cu^{2+}) จะเกิด noncovalent coordination ที่มี coordination number เท่ากับ 4 และมีโครงสร้างแบบ square planar หรือ การดักจับของเซ็นเซอร์กับไอออนปรอท (Hg^{2+}) จะมี coordination number เท่ากับ 4 และมีโครงสร้างแบบ tetrahedron ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 4



a) Cu²⁺ เซ็นเซอร์ [10]



b) Hg²⁺ เซ็นเซอร์ [11]

รูปที่ 4 ฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์บางชนิดและลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

จากเหตุผลดังกล่าวเซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยอะไซคลิกไออนโฟร์จึงมีความยืดหยุ่นสูงกว่าไออนโฟร์ที่มีลักษณะเป็นเป็นวง ทำให้สามารถปรับตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ในโมเลกุลให้มีทิศทาง (orientation) ที่เหมาะสม และเกิด coordination ที่เหมาะสมกับไอออนโลหะ ดังนั้นแนวทางการออกแบบไออนโฟร์สำหรับตรวจวัดไอออนชนิด soft acid นั้นในช่วงเวลา 3-4 ปีที่ผ่านมา จะให้ความสำคัญกับอันตรกิริยาระหว่างไอออนและชนิดของอะตอมบนไออนโฟร์มากกว่าการคำนึงถึงขนาดของไออนโฟร์เป็นหลัก

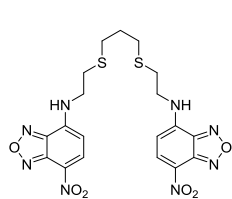
การนำไออนโฟร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาใช้ในการดักจับไอออนโลหะหนัก

เนื่องจากไออนโฟร์ชนิดที่มีลักษณะเป็นวง ที่มีอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนในโครงสร้างมีราคาค่อนข้างแพงมาก (1,4,10,13-tetrathia-7,16-diazacyclooctadecane 1 กรัม ~1,204 USD (~ 42,700 บาท) Alfa Aesar; cyclam 1 กรัม ~ 65.3 USD (~2,300 บาท) Aldrich; cyclen 1 กรัม ~ 452 USD (~ 16,000 บาท) Aldrich) ทำให้ราคาค้นทุนของเซ็นเซอร์มีราคาสูง นอกจากนั้นขั้นตอนการสังเคราะห์เซ็นเซอร์ให้มีลักษณะเป็นวงเพื่อให้มีขนาดเหมาะสมกับไอออนมักมีความยุ่งยากซับซ้อน ทำให้ไม่คุ้มทุนในการนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์และการวิเคราะห์ไอออนโลหะ นักวิจัยจึงได้สนใจพัฒนาเซ็นเซอร์ที่เป็นแบบ อะไซคลิกไออนโฟร์ ซึ่งสามารถนำมาปรับปรุงโครงสร้างได้ง่าย มีขั้นตอนในการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยาก รวมทั้งมีราคาค้นทุนในการสังเคราะห์ที่ต่ำ พบว่า ไออนโฟร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine เป็นหนึ่งในตัวเลือกของนักวิจัยที่สนใจในการสังเคราะห์เซ็นเซอร์หรือตัวดูดซับที่สามารถดักจับไอออนได้อย่างจำเพาะเจาะจง เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์มีราคาถูก สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ปฏิบัติการใช้ไม่รุนแรง อีกทั้งยังสามารถนำมาใช้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งช่วยลดระยะเวลา และลดการสูญเสียสารผลิตภัณฑ์ระหว่างกระบวนการทำให้บริสุทธิ์อีกด้วย พบว่าต้นทุนการผลิต ไออนโฟร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propyl sulfanyl]ethanamine ปริมาณ 1 กรัม มีราคาประมาณ 600 บาท

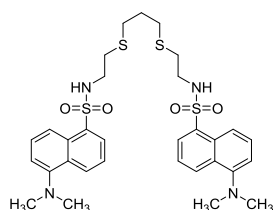
โดยในช่วง 8 ปีที่ผ่านมา นั้น ได้มีรายงานเกี่ยวกับงานวิจัยที่นำไออนโฟร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาประยุกต์ใช้สำหรับดักจับไอออนด้วยเทคนิคต่างๆ [12-

22] ดังนี้ การสังเคราะห์ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ (fluoroionophore) เพื่อใช้วิเคราะห์ไอออนโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี ซึ่งจะต้องมีการออกแบบระบบเซ็นเซอร์ที่โครงสร้างโมเลกุลสามารถเหนี่ยวนำให้ทำงานได้โดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น และเมื่อเซ็นเซอร์เกิดการดักจับไอออนจะแสดงผลทางการเรืองแสงฟลูออเรสเซนส์ โครงสร้างของเซ็นเซอร์จะประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 2 ส่วน ได้แก่ 1) ฟลูออโรฟอร์ (fluorophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการแสดงคุณสมบัติของการเรืองแสงฟลูออเรสเซนส์ 2) ไอโอโนฟอร์ (ionophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการดักจับไอออนโลหะ โดยทั่วไปแล้วทั้งสองส่วนจะต่อกันโดยตรงด้วยพันธะโควาเลนต์ หรือ ต่อกันโดยใช้ตัวเชื่อม ดังนั้นระบบฟลูออเรสเซนส์เซ็นเซอร์จึงมักถูกเรียกว่า ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ (fluoroionophore)

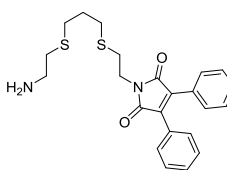
จากงานวิจัยของ Wanichacheva และคณะ [12-16] ได้นำไอโอโนฟอร์ดังกล่าว มาเชื่อมต่อกับฟลูออโรฟอร์ชนิดต่างๆ เพื่อสังเคราะห์ปรอทเซ็นเซอร์ที่มีกระบวนการคายแสงสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ในรูปแบบต่างๆ (รูปที่ 5) ดังนี้ ในปี ค.ศ. 2009 Wanichacheva และคณะ [12] ได้มีการนำไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาเชื่อมต่อกับ 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl จำนวน 2 หมู่ พบว่าเซ็นเซอร์ 1 สามารถดักจับไอออนปรอทได้อย่างจำเพาะเจาะจงสูง และมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 20 ppb ในปีต่อมา ได้นำไอโอโนฟอร์ชนิดเดิมมาเชื่อมต่อกับ dansyl จำนวน 2 หมู่ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ปรอทเซ็นเซอร์ 2 ที่สามารถเกิดการดักจับไอออนปรอทได้ในสภาวะ 95:5 (v/v) CH₃CN:H₂O โดยมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 1.4 ppb [13] และในปี ค.ศ. 2012 Wanichacheva และคณะ [14] ได้ทำการสังเคราะห์ปรอทเซ็นเซอร์ 2 ชนิด (เซ็นเซอร์ 3 และ 4) ซึ่งเซ็นเซอร์ 3 มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอทมากกว่าเซ็นเซอร์ 4 โดยมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 0.13 ppm เซ็นเซอร์ดังกล่าวเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโอโนฟอร์ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine และ diphenylmaleimide จำนวน 1 และ 2 หมู่ ตามลำดับ



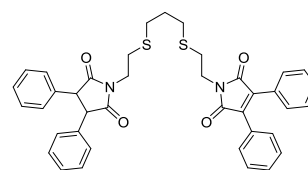
a) เซ็นเซอร์ 1 [12]



b) เซ็นเซอร์ 2 [13]

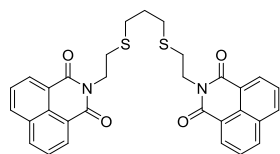


c) เซ็นเซอร์ 3 [14]

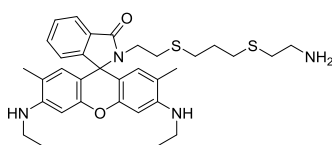


d)

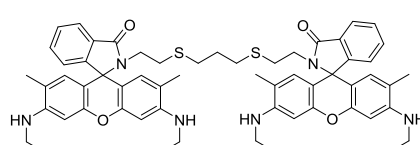
เซ็นเซอร์ 4 [14]



e) เซ็นเซอร์ 5 [15]



f) เซ็นเซอร์ 6 [16]

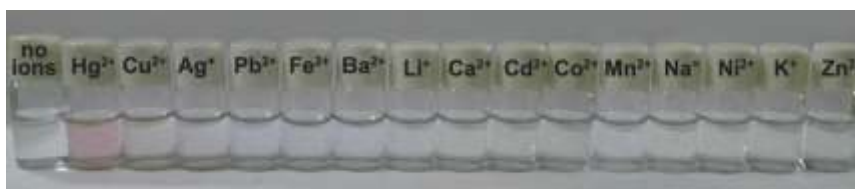


g) เซ็นเซอร์

7 [16]

รูปที่ 5 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ที่มีไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine

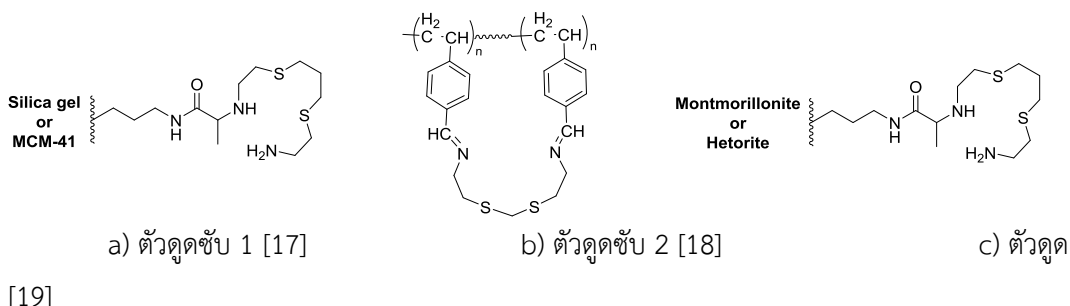
ต่อมาในปี ค.ศ. 2013 Wanichacheva และคณะ [15] ได้นำ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาเชื่อมต่อกับ naphthalimide จำนวน 2 หมู่เพื่อใช้เป็นปรอทเซ็นเซอร์ 5 โดยมีการแสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ผ่านกระบวนการ monomer/excimer emission เมื่อมีการดักจับไอออนปรอทและมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 42 ppb และล่าสุดในปี ค.ศ. 2014 Wanichacheva และคณะ [16] สามารถสังเคราะห์ปรอทเซ็นเซอร์ 2 ชนิด (เซ็นเซอร์ 6 และ 7) จากอนุพันธ์ของ rhodamine 6G จำนวน 1 และ 2 หมู่ ตามลำดับเชื่อมต่อกับ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine พบว่า เซ็นเซอร์ 6 สามารถดักจับไอออนปรอทได้อย่างมีความจำเพาะเจาะจงกว่า โดยมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 1.7 ppb นอกจากนี้ยังสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงขณะที่เกิดการดักจับไอออนได้ด้วยตาเปล่า โดยสีของสารละลายเซ็นเซอร์ จะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพูขณะที่เกิดการดักจับไอออนปรอท ซึ่งแสดงในรูปที่ 6 จากรายงานการสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซ็นเซอร์ดังกล่าวข้างต้น มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอทเนื่องจากโครงสร้างของไอโอโนฟอร์ประกอบด้วย อะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจนซึ่งเป็นอะตอมที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอทตามหลักการของ Pearson hard and soft (Lewis) acids and bases (HSAB)



รูปที่ 6 แสดงการเปลี่ยนสีของสารละลายเซ็นเซอร์ (6) เมื่อมีการดักจับไอออนปรอท

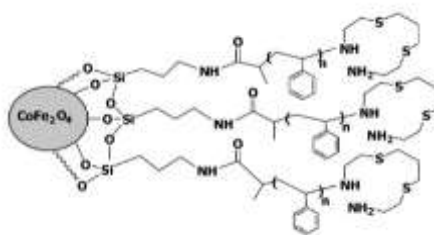
นอกจากนี้ยังได้มีการนำไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาเชื่อมต่อกับตัวดูดซับชนิดต่างๆ (รูปที่ 7) เพื่อนำมาประยุกต์และเพิ่มประสิทธิภาพในการดักจับไอออนโลหะด้วย ซึ่งมีรายงานวิจัยต่างๆ ดังเช่น โดยในปี ค.ศ. 2008 Unob และคณะ [17] ได้นำ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาปรับปรุงโครงสร้างบนผิวของ silica และ MCM-41 โดยพบว่าตัวดูดซับทั้งสองชนิดมีความสามารถในการดักจับไอออนปรอทได้ดี โดยมีค่าความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (Maximum adsorption capacity) ที่ pH = 3 เท่ากับ 0.79 และ 0.70 mmol/g ตามลำดับ และต่อมาในปี ค.ศ. 2009 Kreethadumrongdat และคณะ [18] ได้นำไอโอโนฟอร์มาใช้ในการปรับปรุงโครงสร้างบน polystyrene-divinylbenzene resin พบว่าสามารถดักจับไอออนตะกั่วในน้ำได้ดี และในปีเดียวกันนี้ Unob และคณะ [19] ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวของ montmorillonite และ hectorite โดยเชื่อมต่อกับ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine พบว่าตัวดูดซับที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมาดักจับสามารถดักจับไอออนปรอทได้เป็นอย่างดี เมื่อเปรียบเทียบกับตัวดูดซับก่อนการปรับปรุงพื้นผิว โดยมีค่าความสามารถ

สูงสุดในการดูดซับ (Maximum adsorption capacity) เท่ากับ 46.1 และ 54.7 mg/g ตามลำดับ ในสารละลายที่ประกอบโปรทเข้มข้น 140 mg/L ที่ pH = 4



รูปที่ 7 โครงสร้างทางเคมีของตัวดูดซับที่มีไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine

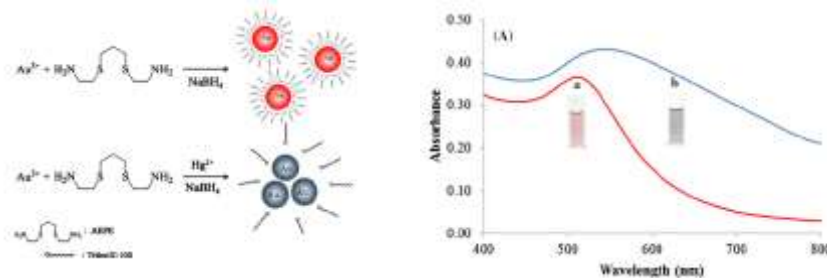
นอกจากนี้ ในปี ค.ศ. 2010 Unob และคณะ [20] ได้ปรับแต่งโครงสร้างของ cobalt ferrite magnetic particle ดังรูปที่ 8 โดยทำการเคลือบผิวด้วย polystyrene ผ่านกระบวนการ atom transfer redical polymerization (ATRP)จากนั้นปรับแต่งพื้นผิวโดยการทำปฏิกิริยากับ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine เกิดเป็น AEPE-PS-MPs โดยพบว่า AEPE-PS-MPs ที่ได้ทำการปรับแต่งพื้นผิวมีความสามารถในการดูดซับไอออนเงินและทอง โดยมีค่าความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (Maximum adsorption capacity) ที่ pH = 3 เท่ากับ 0.44 mmol/g สำหรับการดูดซับไอออนเงินและที่ pH = 4 เท่ากับ 0.19 mmol/g สำหรับการดูดซับไอออนทอง และเมื่อมีการดูดซับไอออนเงินและไอออนทองแล้ว สามารถนำกลับมาใช้ใหม่โดยใช้ thiourea เข้มข้น 0.1 M ในสารละลาย 1% HNO₃ และ thiourea เข้มข้น 1.0 M ในสารละลาย 2% HCl ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ได้เป็นอย่างดีจริงด้วย



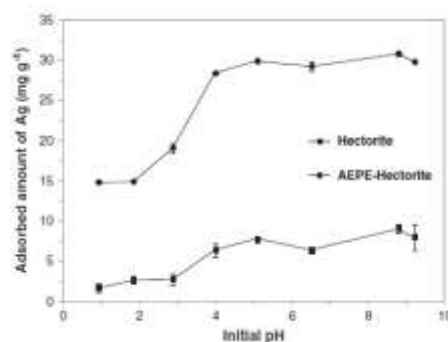
รูปที่ 8 โครงสร้างทางเคมีของ AEPE-PS-MPs ที่มีไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine [20]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2012 Imyim และคณะ [21] ได้นำ สังกะสีอนุภาคนาโนของโลหะทอง (gold nanoparticle; AuNPs) ที่มี 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine เป็นตัว stabilizer (รูปที่ 9) ป้องกันการเกิด aggregation ของ AuNPs และพบว่าในสภาวะที่มีไอออนโปรท สารละลายของ

AuNPs นี้สามารถเปลี่ยนสีจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน โดยมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 35 nM นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ได้ใต้น้ำตัวอย่างจริงอีกด้วย และในปี ค.ศ. 2013 Unob และคณะ[22] ได้นำ 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine มาใช้ในการปรับแต่งพื้นผิวของ hectorite (รูปที่ 10) พบว่า สามารถใช้ในการดูดซับไอออนเงินได้ดี แม้ในสภาวะที่มีไอออนเงินเข้มข้นมากๆ โดยมีค่าความสามารถสูงสุดในการดูดซับ (Maximum adsorption capacity) ที่ pH 3 เท่ากับ 49.5 mg/g



รูปที่ 9 กลไกการดักจับการเปลี่ยนของสารละลายไอออนปรอทของ gold nanoparticle และเมื่อมีการดักจับไอออนปรอท



รูปที่ 10 กราฟเปรียบเทียบความสามารถในการดักจับไอออนเงินของ AEPE-Hectorite [22]

สรุป

จะเห็นว่าในช่วง 8 ปีที่ผ่านมา มีทีมงานวิจัยจำนวนมากได้เลือกใช้ไอโอโนฟอรัชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine ในการออกแบบและพัฒนาฟลูออเรสเซนต์เซ็นเซอร์และตัวดูดซับชนิดต่างๆ ตามหลักการเกิดอันตรกิริยาของอะตอมไนโตรเจนและอะตอมกำมะถันที่เชื่อมกับสายโซ่ของไอโอโนฟอรัชนิดนี้ มีอะตอมของซัลเฟอร์และไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ จึงทำให้เซ็นเซอร์และตัวดูดซับมีความจำเพาะต่อไอออนบางชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ไอออนปรอท เงิน ทอง และ ตะกั่ว อีกทั้งมีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อน สามารถนำมาปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ง่าย และมีต้นทุนของสารตั้งต้นมีราคาถูก จึงสามารถกล่าวได้ว่าไอโอโนฟอรัชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propyl sulfanyl]ethanamine จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำไปใช้เป็นตัวดักจับ หรือเซ็นเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนักได้อย่างกว้างขวางต่อไป

เอกสารอ้างอิง

ภาษาต่างประเทศ

- Hamilton, J. W., Kaltreider, R. C., Bajenova, O. V., Ihnat, M. A., McCaffrey, J., Turpie, B.W., Rowell, E. E., Oh, J., Nemeth, M. J., Pesce, C. A., Lariviere, J. P. (1998). "Molecular basis for effects of carcinogenic heavy metals on inducible gene expression." **Environmental Health Perspectives** 106: 1005-1015.
- Taziaux, D., Soumillion, J-Ph., Habib Jiwan, J-L. (2004). "Photophysical and complexing properties of new fluoroionophores based on coumarin 343 linked to rigidified crown-ethers." **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 162: 599–607.
- Rurack, K., Resch-Genger, U., Bricks, J. L., Spieles, M. (2000). "Cation-triggered "switching on" of the red/near infra-red (NIR) fluorescence of rigid fluorophore-spacer-receptor ionophores." **Chemical Communication** 2: 2103–2104.
- Rurack, K., Kollmannsberger, M., Resch-Genger, U., Daub, J. (2000). "A selective and sensitive fluoroionophore for Hg(II), Ag(I), and Cu(II) with virtually decoupled fluorophore and receptor units." **Journal of American Chemical Society** 122: 968-969.
- Park, S. M., Kim, M. H., Choe, J. I., No, K. T., Chang, S-K. (2007). "Cyclams bearing diametrically disubstituted pyrenes as Cu²⁺ - and Hg²⁺ -selective fluoroionophores." **Journal of Organic Chemistry** 72: 3550-3553.
- Song, K-C., Kim, M. H., Kim, H. J., Chang, S-K. (2007). "Hg²⁺ - and Cu²⁺ -selective fluoroionophoric behaviors of a dioxocyclam derivative bearing anthrylacetamide moieties." **Tetrahedron Letters** 48: 7464-7468.
- Wu, F-Y., Zhao, Y-Q., Ji, Z-H., Mu, Y-M. (2007). "A highly sensitive and selective fluorescent chemodosimeter for Hg²⁺ in neutral aqueous solution." **Journal of Fluorescence** 17: 460-465.
- Shiraishi, Y., Sumiya, S., Kohno, Y., Hirai, T. (2008). "A rhodamine-cyclen conjugate as a highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for Hg(II)." **Journal of Organic Chemistry** 73: 8571-8574.
- Jiang, Z., Deng, R., Tang, L., Lu, P. (2008). "A new fluorescent chemosensor detecting Zn²⁺ and Cu²⁺ in methanol/HEPES buffer solution." **Sensors and Actuators B: Chemical** 135: 128-132.
- McQuade, L. E., Lippard. S. J. (2010). "Fluorescence-based nitric oxide sensing by Cu(II) complexes that can be trapped in living cells." **Inorganic Chemistry** 49: 7464–7471.

- Chen, Q-Y., Chen, C-F. (2005). "A new Hg^{2+} -selective fluorescent sensor based on a dansyl amide-armed calix[4]-aza-crown." **Tetrahedron Letters** 46: 165–168.
- Wanichacheva, N., Siriprumpoonthum, M., Kamkaew, A. and Grudpan, K. (2009). "Dual optical detection of a novel selective mercury sensor based on 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl subunits." **Tetrahedron Letters** 50: 1783-1786.
- Wanichacheva, N., Kamkaew, A., Watpathomsub, S., Sanghiran Lee, V., Grudpan, K. (2010). "2-[3-(2-Aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine Bearing Dansyl Subunits: An Efficient, Simple, and Rapid Fluorometric Sensor for the Detection of Mercury(II) Ions." **Chemistry Letters** 39: 1099-1101.
- Wainipithapong, C., Hanmeng O., Sanghiran Lee, V., Grudpan, K., Wanichacheva, N. (2012). "Diphenylmaleimide derivatives and their efficiency in off-on Hg^{2+} fluorometric sensing." **Maejo International Journal of Science and Technology** 6(03): 449-460.
- Wanichacheva, N., Prapawattanapol, N., Sanghiran Lee, V., Grudpan, K., Petsom, A. (2013). " Hg^{2+} -induced self-assembly of anaphthalimide derivative by selective 'turn-on' monomer/excimer emissions." **Journal of Luminescence** 134: 686-690.
- Wanichacheva, N., Praikaew, P., Suwanich, T., Sukrat, K. (2014). "'Naked-eye' colorimetric and 'turn-on' fluorometric chemosensors for reversible Hg^{2+} detection." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 118: 908-914.
- Puanngam, M., Unob, F. (2008). "Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for $\text{Hg}(\text{II})$ ions." **Journal of Hazardous Materials** 154: 578-587.
- Nutthanara, P., Ngeontae, W., Imyim, A., Kreethadumrongdat, T. (2009). "Cyclic Dithia/Diaza with Dual Schiff Base Linkage Functionalized Polymers for Heavy Metal Adsorption." **Journal of Applied Polymer Science** 116: 801-809.
- Phothitontimongkol, T., Siebers, N., Sukpirom, N., Unob, F. (2009). "Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for $\text{Hg}(\text{II})$ ions adsorption from aqueous solution." **Applied Clay Science** 43: 343-349.
- Jainae, K., Sanuwong, K., Nuangjamnong, J., Sukpirom N., Unob, F. (2010). "Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio) propylthio)ethanamine." **Chemical Engineering Journal** 160: 586-593.

Chansuvarn, W. and Imyim, A. (2012). “Visual and colorimetric detection of mercury(II) ion using gold nanoparticles stabilized with a dithia-diaza ligand.” **Microchim Acta** 176: 57-64.

Phothitontimongkol, T., Sanuwong, K., Siebers, N., Sukpirom, N. and Unob, F. (2013). “Functionalized hectorite clay mineral for Ag(I) ions extraction from wastewater and preparation of silver nanoparticles supported clay.” **Applied Clay Science** 80-81: 346-350.