การพัฒนาบัลค์ออปโทดเมมเบรนแบบเลือกจำเพาะที่มีเบนโซไทเอโซลคาลิกซ์[4]เอรีนสำหรับการตรวจวัดไอออนเงิน

3622910427

นางสาววิวรรณ วัฑฒนายน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5372524023

DEVELOPMENT OF A SELECTIVE BULK OPTODE MEMBRANE CONTAINING BENZOTHIAZOLE CALIX[4]ARENE FOR DETERMINATION OF SILVER ION

Miss Rawiwan Wattanayon

3622910427

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	DEVELOPMENT OF A SELECTIVE BULK OPTODE MEMBRANE CONTAINING BENZOTHIAZOLE CALIX[4]ARENE FOR DETERMINATION OF SILVER ION
By	Miss Rawiwan Wattanayon
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Assistant Professor Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

S. Hannongbua ..... Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Wanlapa Aeungmaitrepirom, Ph.D.)

Passapol Ngamukot ..... Examiner

(Passapol Ngamukot, Ph.D.)

W. Ngeontae ..... External Examiner

(Assistant Professor Wittaya Ngeontae, Ph.D.)

รวิวรรณ วัฒนายน : การพัฒนาบัลค์ออปโทดเมมเบรนแบบเลือกจำเพาะที่มีเบนโซไทเอโซลคาลิกซ์[4]เอรีนสำหรับการตรวจวัดไอออนเงิน. (DEVELOPMENT OF A SELECTIVE BULK OPTODE MEMBRANE CONTAINING BENZOTHIAZOLE CALIX[4]ARENE FOR DETERMINATION OF SILVER ION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภิรมย์ , 61 หน้า.

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้คือ เตรียมออปโทดเมมเบรนสำหรับตรวจวัดไอออนเงินในตัวอย่างจริง เตรียมออปโทดเมมเบรนที่ประกอบด้วย 25,27-di(benzothiazolyl)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (CU1) ปริมาณ 10.94 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม เป็นไอโอโนฟอร์ซึ่งมีความจำเพาะกับไอออนเงิน Chromoionophore I ปริมาณ 5.98 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม เป็นโครโมไอโอโนฟอร์ที่เป็นกลางซึ่งมีความจำเพาะกับโปรตอน และ potassium tetrakis(4-chlorophenyl borate) (KT*p*ClPB) ปริมาณ 7.47 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม เป็นไอออนเอกซ์เชนจ์เจอร์ โดยมีพีวีซีเป็นตัวกลาง (29.5 มิลลิกรัม) และใช้ bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) ปริมาณ 59.1 มิลลิกรัม เป็นพลาสติไซเซอร์ แผ่นเมมเบรนที่เตรียมได้สามารถเก็บได้นานถึง 2 สัปดาห์ก่อนใช้งาน โดยมีค่า reproducibility ที่ดี แผ่นเมมเบรนตอบสนองต่อไอออนเงินโดยการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงของโครโมไอโอโนฟอร์ที่พีเอช 8.0-8.5 โดยใช้เวลาในการตอบสนอง 10 นาที ยังให้กราฟการตอบสนองอยู่ในช่วงความเข้มข้น 10^{-5}-10^{-2} โมลต่อลิตร มีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดที่ความเข้มข้น 7.83×10^{-6} โมลต่อลิตร และขีดจำกัดการตรวจวัดสูงสุดที่ความเข้มข้น 1.58×10^{-2} โมลต่อลิตร นอกจากนี้ แผ่นเมมเบรนยังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยการแช่ในสารละลายกรดไนทริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 5 นาที ออปโทดเมมเบรนนี้มีความจำเพาะต่อไอออนเงินมากกว่าแคตไอออนชนิดอื่นๆ ตามลำดับดังนี้ ไอออนเงิน > ไอออนโซเดียม > ไอออนโพแทสเซียม > ไอออนปรอท > ไอออนแคลเซียม ในขั้นตอนสุดท้าย ได้นำแผ่นออปโทดเมมเบรนที่เตรียมไปประยุกต์ในการตรวจวัดไอออนเงินในผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดได้สำเร็จ โดยมีเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน 92-93 เปอร์เซ็นต์ และได้เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืนในช่วง 104-109 เปอร์เซ็นต์ ในกรณีของสารละลายของอนุภาคเงินระดับนาโนโดยการใช้วิธีการเติมสารมาตรฐาน

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต รวิวรรณ วัฒนายน

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2556

5372524023 : MAJOR CHEMISTRY
KEYWORDS: BULK OPTODE / OPTICAL SENSOR / SILVER ION / SILVER NANOPARTICLES

RAWIWAN WATTANAYON: DEVELOPMENT OF A SELECTIVE BULK OPTODE MEMBRANE CONTAINING BENZOTHIAZOLE CALIX[4]ARENE FOR DETERMINATION OF SILVER ION. ADVISOR: ASST. PROF. WANLAPA AEUNGMAITREPIROM, Ph.D., 61 pp.

The aim of this research was to fabricate the optode membranes for determination of silver ion in real sample. The optode membrane incorporating 10.94 mmol kg^{-1} of 25,27-di(benzothiazolyl)-26,28-dihydroxycalix[4]arene (CU1) as a silver-selective ionophore, 5.98 mmol kg^{-1} of Chromoionophore I as a proton selective neutral chromoionophore and 7.47 mmol kg^{-1} of potassium tetrakis(4-chlorophenyl borate) (KT*p*ClPB) as an ion-exchanger plasticized in PVC membrane (29.5 mg) using 59.1 mg of bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) as plasticizer were prepared. The fabricated optode membranes can be kept within 2 weeks before using with good reproducibility. It responded to silver ion by changing in the absorption of chromoionophore at pH 8.0-8.5 within the response time of 10 min. It also provided a calibration response over a wide concentration range of 10^{-5}-10^{-2} mol L^{-1}. The lower detection limit of 7.83×10^{-6} mol $L^{-1}$and the upper detection limit of 1.58×10^{-2} mol L^{-1} were obtained. Moreover, the optode membrane could be reused by immersing in 1 mol L^{-1} HNO_3 solution for 5 min. The proposed optode membrane displayed a good selectivity toward silver ion over other cations in the order of silver ion > sodium ion > potassium ion > mercury ion > calcium ion. Finally, the fabricated optode membranes were successfully applied to determine silver ion in cleansing water with the percentage recovery of 92-93%. They also provided the percentage recovery in the range of 104-109% in the case of silver nanoparticles solution by spiked method.

Department: Chemistry
Field of Study: Chemistry
Academic Year: 2013

Student's Signature Rawiwan Wattanayon
Advisor's Signature W. Aeungmaitrepirom

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to greatly express my gratitude to Assistant Professor Dr. Wanlapa Aeungmaitrepirom for her suggestions, extensive support, encouragement, inspiration, and supervision during the time of thesis. In addition, I am grateful to my thesis committees Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, Dr. Passapol Ngamukot, Assistant Professor Dr. Wittaya Ngeontae for their comments and offered suggestions for improvement.

This work cannot be completed without kindness and helps of many people. I would like to thank Assistant Professor Dr. Apichat Imyim and Assistant Professor Dr. Fuangfa Unob for their suggestion on solving some research problems. Next, I would like to thank all of people in Environmental Analysis Reserch Unit members for their suggestion and the great support. This thesis was financial supported by the Thailand Research Fund (RTA5380003), Ratchadaphiseksompoj Endowment Fund, Chulalongkorn University (GRU54-019-23-004) under Environmental Analysis Research Unit and Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University and Integrated Innovation Academic Center: IIAC Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CU56-FW08).

Finally, I am grateful to my family for love, care, kindness, and support throughout the entire education.

3822910427

CONTENTS

Page

THAI ABSTRACT iv

ENGLISH ABSTRACT v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS xiii

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1. Statement of the problem 1

1.2. Research objectives 2

1.3. Scope and benefit of the research 3

CHAPTER II LITERATURE REVIEWS AND THEORY 4

2.1. Heavy metal in environment 4

2.2. Determination of silver 5

2.3. Optical sensor 7

2.3.1. Components of optode membrane 8

2.3.2. Principle of operation and theory [38] 12

2.3.3. Bulk optode for determination of metal ions 14

CHAPTER III EXPERIMENT 21

3.1. Chemicals and apparatus 21

3.2. Silver selective optode membrane preparation 23

3.3. Preparation of solutions 24

3.3.1. Silver standard solutions 24

3.3.2. Nitric acid solution 25

3.3.3. Sodium hydroxide solution 25

3.3.4. Tris buffer and citric acid solutions 25

3.4. Steps to determine silver ion by bulk optode technique 25

3622910427

Page

3.5. Preliminary study 27
3.5.1. Type of chromoionophore 27
3.5.2. Effect of pH 28
3.6. Experiment 28
3.6.1. Ratio of composition of membrane 28
3.6.2. Effect of pH 29
3.6.3. Response time 29
3.6.4. Selectivity 29
3.6.5. Limit of detection 29
3.6.6. Reproducibility and repeatability 30
3.6.7. Lifetime 30
3.6.8. Real sample 30
3.6.9. Silver nanoparticles solution 32
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION 34
4.1. Preliminary study 34
4.1.1. Type of chromoionophore 34
4.1.2. Effect of pH 35
4.2. Ratio of composition of membrane 37
4.3. Effect of pH 39
4.4. Response time 41
4.5. Selectivity 42
4.6. Limit of detection 44
4.7. Reproducibility and repeatability 45
4.8. Lifetime 48
4.9. Summarization of the optimum conditions 49
4.10. Real sample analysis 49
4.11. Silver nanoparticles solution 51

3622910427

Page

CHAPTER V CONCLUTION 53

REFERENCES 55

VITA 61

9622610427

LIST OF TABLES

Tables Page

2.1 Maximum acceptable concentration of heavy metals in drinking water and industrial wastewater 4

2.2 Some techniques for determination of silver ions 6

2.3 Determination of metal ions by bulk optode technique 16

2.4 Determination of silver ions by bulk optode technique 19

3.1 Chemicals list 21

3.2 Membrane compositions 28

4.1 Selectivity coefficients ($K^{opt}_{Ag,M}$) of the optode membranes in Tris buffer solution at pH 8.5 44

4.2 Parameters of the optimized optode membrane used for determination of silver ion 49

4.3 The determination of silver ion in sample A and sample B 50

4.4 The determination of silver nanoparticles in form of silver ion diluted by Milli-Q 52

4.5 The determination of silver nanoparticles in form of silver ion diluted by sample A and sample B 52

3622910427

LIST OF FIGURES

Figures		Page
2.1	Some chromoionophore structures	9
2.2	Some fluoroionophore structures	10
2.3	Some ion-exchanger structures	11
2.4	Some structures of plasticizer	11
2.5	A calibration curve plotted between $1-\alpha$ versus the logarithm of the activity of a given ion (a_M)	14
2.6	Structure of (A) L, (B) excitation and emission spectra of L in the presence of cobalt ion at various concentrations	15
2.7	Structure of (A) Lead IV, (B) absorption spectra of the optode membranes after equilibrium in Tris buffer solutions containing different concentrations of lead at pH 7.0	16
2.8	Structures of ionophore for determination some metal ions	17
2.9	Structure of (A) HT18C6, (B) visible spectra of the optode membrane after equilibration with pH-buffered solutions (citrate, pH5) containing different concentrations of silver ion	18
2.10	Structure of (A) [12]aneNS$_3$, (B) excitation and emission spectra of the ligand [12]aneNS$_3$ in acetonitrile in the presence of varying concentrations of silver ion	19
2.11	Structures of ionophore for determination of silver ions	20
3.1	Structures of (A) CU1 (B) chromoionophore I and (C) chromoionophore XIV	23
3.2	Silver selective membrane preparation steps	24
3.3	Steps to determine silver ion by bulk optode technique	27
4.1	Absorption spectra of (A) chromoionophore XIV and (B) chromoionophore I.	35
4.2	Absorption specra of the optode membranes at pH 8.0	36
4.3	The response of the optode membranes at pH 7.0, 8.0 and 8.5 in various concentration of silver ion	37
4.4	Responses of silver ionoptode membrane for membrane A, membrane B and membrane C at pH 8.0	38

3622910427

4.5 pH effect on the response of the optode membranes at 545 nm after immersing in 10^{-3} mol L^{-1} silver ion solution 39
4.6 Absorption spectra of the optode membranes in 10^{-5}-10^{-2} mol L^{-1} silver ion solution at pH 8.5 and the color of calibration chart 40
4.7 The response of the optode membranes at pH 7.0, 8.0, 8.5 in various concentration of silver ion 41
4.8 Response time of the optode membrane in the presence of 10^{-2} and 10^{-5} mol L^{-1} $AgNO_3$ 42
4.9 Curves between 1- α versus the logarithm of the activity of Na^+, K^+, Ca^{2+} and Hg^{2+} at pH 8.5 43
4.10 Dynamic linear range in sigmoidal response curve 45
4.11 Absorbance at 545 nm of 10 optode membranes made from the same cocktail solution in Tris buffer solution at pH 8.5 containing 10^{-3} mol L^{-1} $AgNO_3$ 46
4.12 Absorbance at 545 nm of single optode membrane in Tris buffer solution at pH 8.5 containing 5×10^{-5} mol L^{-1} $AgNO_3$ 47
4.13 Absorbance at 545 nm of single optode membrane in Tris buffer solution at pH 8.5 containing 1×10^{-3} mol L^{-1} and 5×10^{-5} mol L^{-1} $AgNO_3$ 47
4.14 The absorbance of the optode membrane in function of days after fabrication 48
4.15 Calibration curves between 1-α versus the logarithm of activity at pH 8.5 prepared by (A) Milli-Q water and (B) by sample A 50
4.16 Calibration curves between 1-α versus the logarithm of activity at pH 8.5 prepared by (A) Milli-Q water and (B) sample B 50
4.17 Calibration curves between 1-α versus the logarithm of activity at pH 8.5 used to determined silver ion in silver nanoparticle solution in (A) Milli-Q (B) sample A and sample B 51

3622910427

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

AQ	1-hydroxy-2-(prop-2'-enyl)-4-(prop-2'-enyloxy)-9,10-anthraquinone
BBPA	bis(1-butylpentyl) adipate, adipic acid di-5-nonyl ester, di(5-nonyl) adipate
Chromoionophore XIV	2-[2-(9-acridinyl)vinyl]-5-(diethylamino) phenyl stearate, 9-[4-Diethylamino-2-(octadecanoyloxy)styryl]acridine
DES	diethyl sebecate, diethyl decanedicate
DOP	dioctyl phthalate, di-sec-octyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl)phthalate, di-sec-octyl phthalate
ETH 5418	9-dimethylamino-5-[4-(15-butyl-1,13-dioxo-2,14-dioxanonadecyl) phenylimino] benzo[a]phenoxazine
ETH 5294	3-octadecanoylimino-7-(diethyl amino)-1,2-benzophenoxazine
ETH 2439	9-dimethylamino-5-[4-(16-butyl-2,14-dioxo-3,15-ioxaeicosyl)phenyl imino]ben zo[a]phenoxazine
NaTPB	sodium tetraphenylborate, tetraphenyl boron sodium
$NaTm(CF_3)_2PB$	sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoro methyl) phenyl]borate, tetrakis[3,5-bis(trifluoro methyl)phenyl]boron sodium

3622910427

NPOE	2-nitrophenyl octyl ether, 1-nitro-2-octyl oxybenzene
TOP	tris(2-ethylhexyl) phosphate, tri-iso-octyl Phosphate, Trioctyl Phosphate
TPP	tetraphenylporphyrin

3622910427