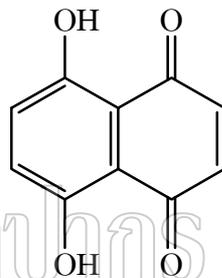


## บทที่ 1

### บทนำ

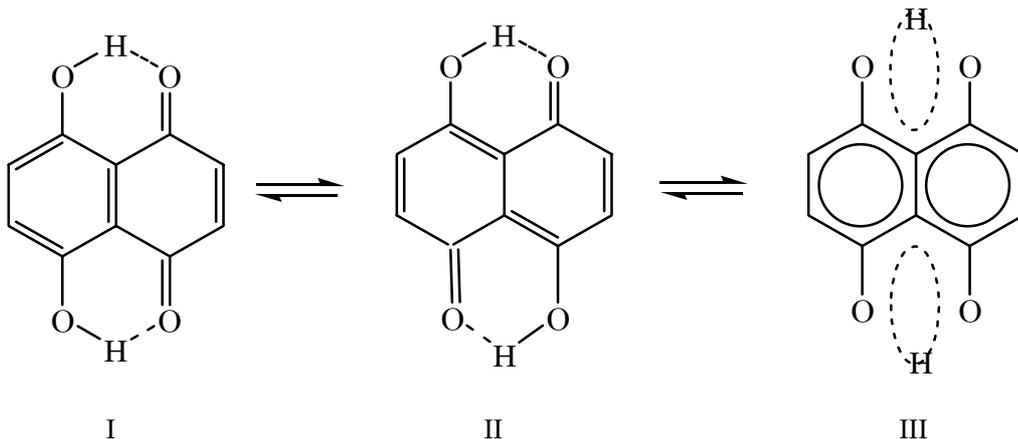
#### 1.1 คุณสมบัติทางกายภาพของแนพธาซาริน

แนพธาซาริน (naphthazarin, 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone) มีลักษณะภายนอกเป็นผงสีแดงเข้ม สามารถละลายน้ำได้น้อยแต่จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เอทานอล (ethanol) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide) และคลอโรฟอร์ม (chloroform) มีจุดหลอมเหลว 220-230 °C (95% pure) มวลโมเลกุลเท่ากับ 190.16 สูตรโมเลกุล  $C_{10}H_6O_4$  มีสูตรโครงสร้างดังนี้ [1]



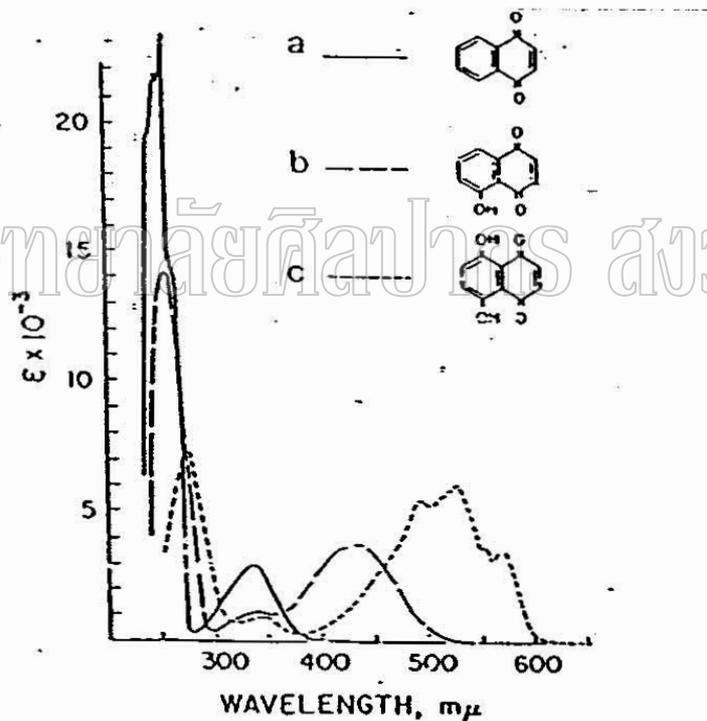
มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

และมีผู้เสนอโครงสร้างที่เป็นไปได้ 3 แบบ จากการเกิด resonance ดังนี้ [2]



แนพธาซารินเป็นสารสังเคราะห์แคในธรรมชาติมีสารที่เป็นอนุพันธ์ (derivative) ของแนพธาซาริน หลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น alkannin [5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxy- $\alpha$ -methylpent-3-enyl)-1,4-naphthoquinone], acetylalkannin [5,8-dihydroxy-2-(1-methylpent-3-enyl)-1,4-naphthoquinone], และ isobutylshikonin [5,8-dihydroxy-2-(1-isobutyl-4-methylpent-3-enyl)-1,4-naphthoquinone] สารอนุพันธ์เหล่านี้พบในพืชมากกว่า 150 ชนิดใน family *Boraginaceae* อนุพันธ์เหล่านี้เป็นที่น่าสนใจในทางเภสัชวิทยา โดยพบว่าแสดงสมบัติต้านแบคทีเรีย (antibacterial), ต้านเนื้องอก (antitumor), ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ HIV-1 proteinase และรักษาบาดแผล (wound-healing activity) [3-6] ดังนั้น แนพธาซาริน ซึ่งเป็นแกน โครงสร้างหลักของอนุพันธ์จากธรรมชาติ จึงได้รับความสนใจในการศึกษา biological redox processes และสมบัติ cytotoxicity อีกด้วย [7]

สมบัติการดูดกลืนแสง UV-VIS ของแนพธาซาริน แสดงดังรูปที่ 1.1 [8]



รูปที่ 1.1 : สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ แนพธาซารินและอนุพันธ์ในคลอโรฟอร์ม [8]

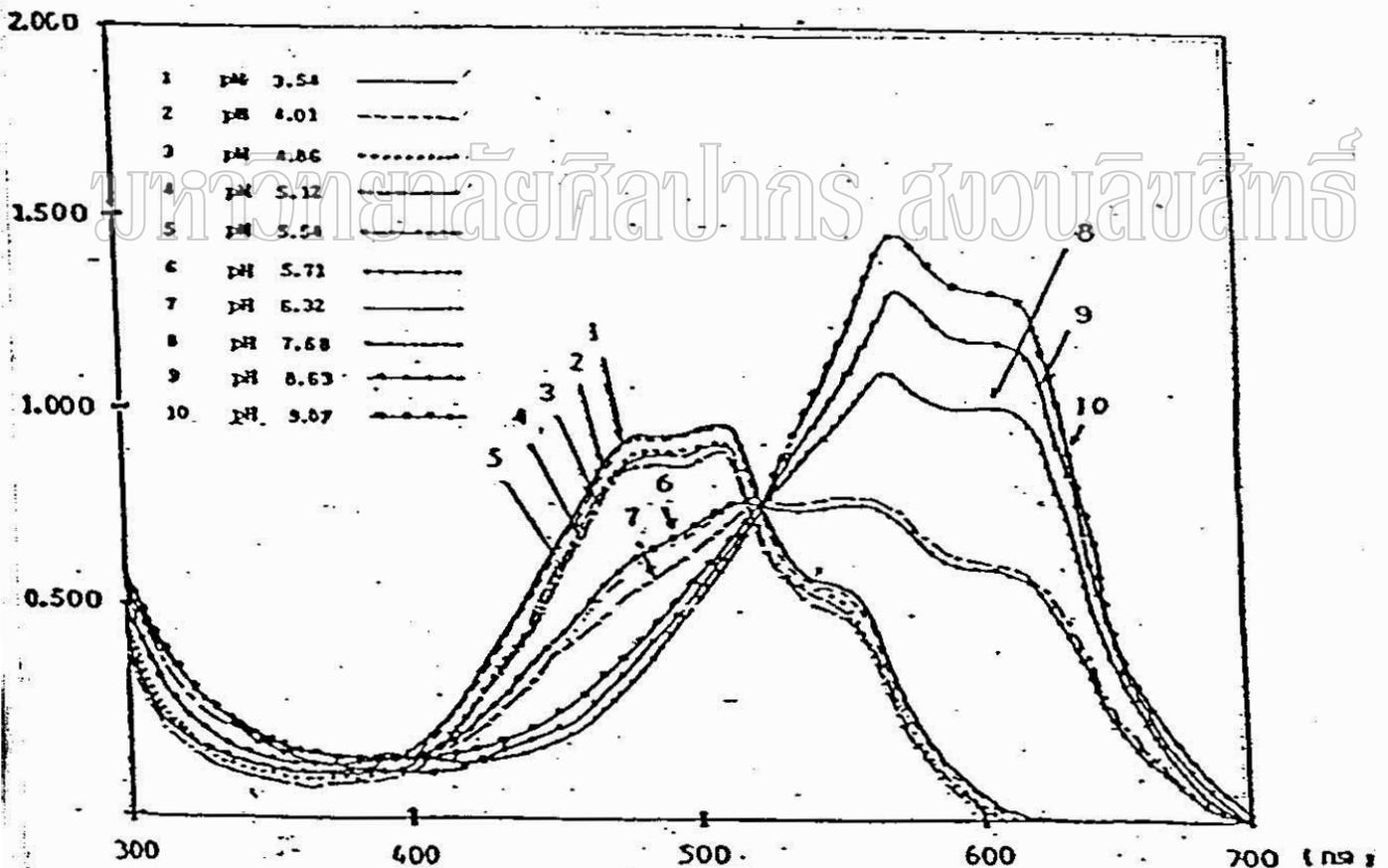
ของ \_\_\_\_\_ (a) 1,4-naphthoquinone

\_\_\_\_\_ (b) 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone

..... (c) 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone (แนพธาซาริน)

แนพทฮาซารินในคลอโรฟอร์ม จะปรากฏที่  $\lambda_{\max}$  275, 350, 485, 525 และ 555 nm จากโครงสร้าง a, b, c จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ในสารประกอบแนพโทควิโนน (naphthoquinone) แถบการดูดกลืนแสงจะเคลื่อนไปยังความยาวคลื่นที่มากขึ้น สเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 270-350 nm เป็น combination แบบ  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition ของ benzenoid และ quinoid, visible band ในช่วงความยาวคลื่น 450-700 nm เป็น electronic transition แบบ  $n \rightarrow \pi^*$  excitation ซึ่งเป็นของ non-bonding electron ของหมู่ไฮดรอกซิลทั้งสอง ไปยัง quinone carbonyl antibonding orbital [8]

แนพทฮาซารินในสารละลายที่เป็น 50 % (v/v) เอทานอล (ethanol) / บัฟเฟอร์ (buffer) Britton-Robinson ที่ pH ต่างๆ พบว่า เป็นสีแดงในช่วงที่เป็นกรด, เป็นสีม่วงแดงในช่วงที่เป็นกลาง, เป็นสีม่วงน้ำเงินในเบสอ่อนและเป็นสีน้ำเงินเข้มในเบสแก่ โดยให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสง แสดงในรูปที่ 1.2

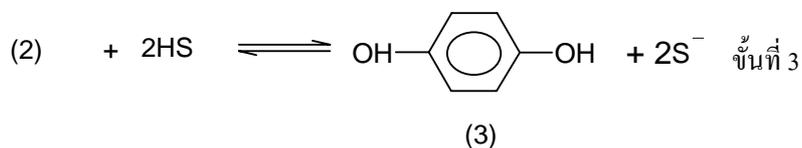
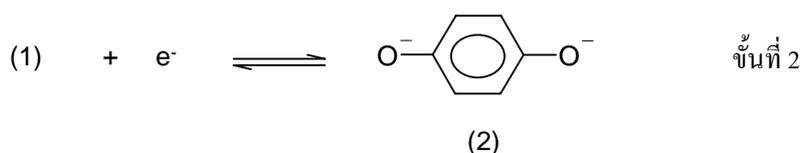


รูปที่ 1.2 :สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแนพทฮาซารินในสารละลายที่เป็น 50 % (v/v) เอทานอล / บัฟเฟอร์ Britton-Robinson pH 3.54-9.07 [9]

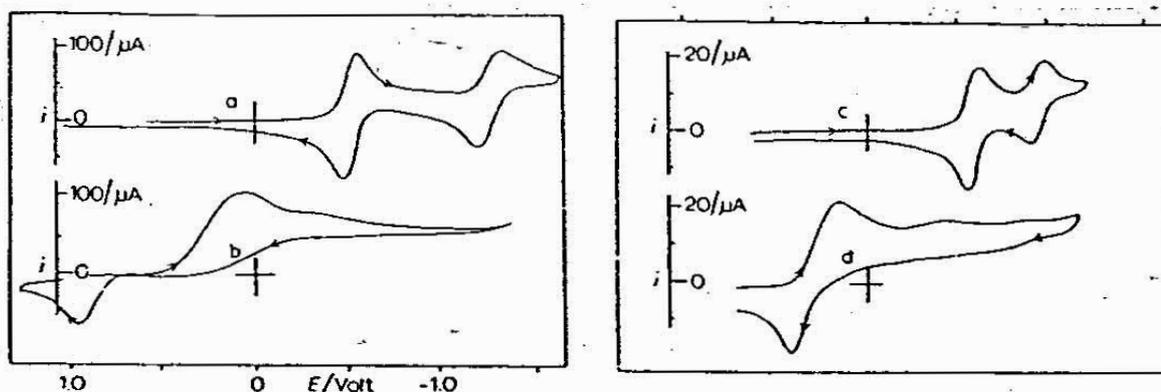
## 1.2 คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแอนทราควินอน

แอนทราควินอนมีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเนื่องจากภายในโมเลกุลของแอนทราควินอนมีส่วนที่เป็น quinone และ hydroxy quinone โดยที่คู่ quinone/hydroxy quinone (Q/QH<sub>2</sub>) ของสารประกอบ quinone เช่น *p*-benzoquinone/*p*-benzohydroquinone (BQ/BQH<sub>2</sub>) เป็นที่นิยมใช้เป็นต้นแบบในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า สำหรับกระบวนการรีดอกซ์ [10] โดยใน aprotic solvent นั้น quinone จะมีพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างจากใน protic solvent เนื่องจากใน aprotic solvent จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบ two-one electron processes ซึ่งเป็น reversible หรือ quasi-reversible ของการเกิดรีดักชัน ถ้ามีการเพิ่มโปรตอนเข้าไปในระบบหรืออยู่ใน aqueous solvent จะทำให้ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรีดักชันขั้นที่ 2 มีการ shift ไปในด้านที่มีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากขึ้น เกิดรวมกับปฏิกิริยารีดักชันขั้นที่ 1 เป็นปฏิกิริยารีดักชันแบบ two-electron process [11-12]

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ *p*-benzoquinone ใน aprotic solvent เช่น acetonitrile (AN), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO) หรือ pyridine ดังสมการต่อไปนี้ [11]



ค.ศ. 1970 Jetic และ Manning [12] ได้เสนอ cyclic voltammograms ของ quinone ใน aprotic solvent ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 : cyclic voltammograms ของ quinone ใน aprotic solvent และ aqueous solvent [12]

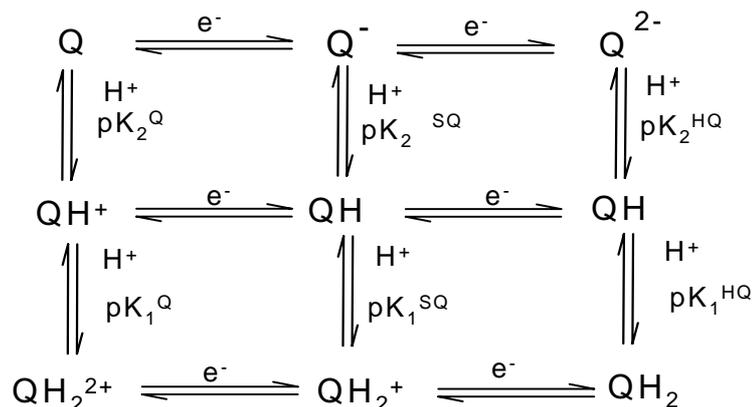
- 1.0 mM *p*-benzoquinone (BQ) ใน 0.1 M tetraethylammonium perchlorate (TEAP)
- 1.0 mM BQ ใน 0.1M TEAP เมื่อเติม 2.0 mM *p*-toluenesulfonic acid
- 0.4 mM 6,12 - benzo (a) pyrene quinone (BPQ) ใน 0.1 M TEAP เมื่อเติม 0.8 mM *p*-toluenesulfonic acid
- 0.4 mM BPQ ใน 0.1 M TEAP เมื่อเติม 0.8 mM *p*-toluenesulfonic acid

ค.ศ.1963 Peover และ Davies [13] ศึกษา ion-association ต่อ polarography ของ quinone ต่างๆ คือ anthraquinone, *p*-benzoquinone และ chloranil ในตัวทำละลาย dimethylformamide(DMF) เมื่อใช้ไอออนบวกของ supporting electrolyte คือ  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NEt}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$  และ  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  พบว่าไอออนบวกของ supporting electrolyte จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ quinone anion (semiquinone anion) และทำให้ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรีดักชันของ quinone ทั้งขั้นที่หนึ่งและขั้นที่สอง shift ไปด้านศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวกมากขึ้น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนบวกกับไอออนลบของ quinones จะลดลงเป็นลำดับคือ  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NEt}_4^+ > \text{NBu}_4^+$  โดยผลนี้ขึ้นกับตัวทำละลายที่ใช้ด้วย ความสามารถในการผันกลับได้ของปฏิกิริยารีดักชันขั้นที่หนึ่งยังคงอยู่ขณะที่ความสามารถในการผันกลับได้ของปฏิกิริยาขั้นที่สอง จะพบเมื่อใช้ไอออนโลหะ เป็นพวกโลหะอัลคาไลเท่านั้น

ค.ศ. 1970 Fujinaga และคณะ [14] ศึกษาผลของ metal ion คือ 1,2 และ 1,4 -naphthoquinone ใน dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), acetonitrile(AN), propylene carbonate (PC) และ acetone ที่มีผลต่อปฏิกิริยารีดักชันโดยเทคนิค polarography พบว่าเมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้นจะทำให้ศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน shift ไปในด้านที่มีศักย์ไฟ-

ฟ้าเป็นบวกมากขึ้น โดย 1,2 - naphthoquinone จะมีผลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมากกว่า 1,4- naphthoquinone ซึ่งอยู่ใน AN, PC และ acetone มากกว่า DMF และ DMSO ลำดับความสามารถ ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ metal ion คือ  $K^+ < Na^+ < Li^+ < Mg^+ < Zn^+$

ค.ศ. 1990 Dribergen และคณะ [15] ได้เสนอแผนผังขบวนการรีดอกซ์ของ quinone / hydroquinone ดังนี้



รูปที่ 1.4 แผนผังขบวนการรีดอกซ์ของ quinone และ hydroquinone [15]

## มหาวิทยาลัยศิลปากร สังกัดวิทยาลัยศิลปกรรมศาสตร์

### 1.3 การเตรียมแอนทราซาริน

แอนทราซารินถูกเตรียมเป็นครั้งแรกโดย Ellis และคณะ [16] จากปฏิกิริยาของซักซินิกแอนไฮไดรด์ (succinicanhydride) กับไฮโดรควิโนน (hydroquinone) โดยมีกรดบอริก (boric acid) และกรดซัลฟูริก (sulfuric acid) ซึ่งให้ผลผลิตเป็น  $\beta$ -bensoylpropionic acid แล้วเกิดปฏิกิริยาปิดวงและออกซิเดชันไปพร้อมกันได้แอนทราซาริน การใช้ ซักซินิกแอนไฮไดรด์ 100 กรัม และไฮโดรควิโนน 40 กรัม จะได้แอนทราซารินที่ทำให้บริสุทธิ์แล้ว 400 มิลลิกรัม Toribara และ Underwood [16] ได้พัฒนาวิธีของ Zahn และ Ochwat โดยใช้ปฏิกิริยาของ มาลลิกแอนไฮไดรด์ (maleicanhydride) กับไฮโดรควิโนนที่มีการเติมอะลูมิเนียมคลอไรด์ (aluminium chloride) และโซเดียมคลอไรด์ (sodium-chloride) ที่หลอมเหลว พบว่าให้ผลผลิตได้ดีและได้มีการพัฒนา วิธีการแยกให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยผสมมาลลิกแอนไฮไดรด์ 10 กรัม และไฮโดรควิโนน 11 กรัม แล้วเติมแอนไฮดรัสอะลูมิเนียมคลอไรด์ (aluminium chloride anhydrous) 100 กรัม และโซเดียมคลอไรด์ที่หลอมเหลวแล้วที่  $180^\circ\text{C}$  20 กรัม และให้ความร้อนจนถึง  $200-220^\circ\text{C}$  สารที่หลอมเหลวจะเกิดฟองและกลายเป็นของแข็งในเวลาประมาณหนึ่งชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น นำมาบดเป็นผงละเอียดเมื่อต้มกับน้ำจนเดือดและเติมกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) เข้มข้น ไปจนเกิดสีม่วงของสารประกอบเชิงซ้อนของ Al(III) กับแอนทราซาริน เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลของแอนทราซารินที่ตกตะกอน จากนั้นทำการสกัดแยกแอนทรา-

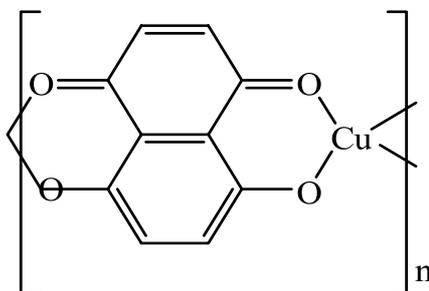
ซารินที่แห้งแล้วโดยการใช้เบนซีน (benzene) และสกัดด้วย 2 N โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium-hydroxide) ที่ชั้นเบนซีนไปแล้วนำไปทำให้บริสุทธิ์ต่อโดยนำชั้นของน้ำมาปรับให้เป็นกรดมากขึ้นด้วยไฮโดรคลอริก เติมกรดจนกระทั่งสีน้ำเงินหายไป และเนพทซารินตกตะกอนเป็นสีน้ำตาลแดง ออกมากรองตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำทำให้แห้งในเดสิคเคเตอร์ (desiccator) สูญญากาศ แล้วตกผลึก ใหม่ในเฮพเทน (heptane) จะได้ผลผลิตเนพทซารินประมาณ 2 กรัม ซึ่งจากงานของ Zahn และ Ochwat เพียงแต่สกัดด้วยเบนซีนแล้วระเหิดชั้นเบนซีนออกไปจึงได้ตะกอนเนพทซารินที่ยังไม่มีความบริสุทธิ์เพียงพอ

#### 1.4 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของเนพทซารินกับไอออนโลหะต่างๆ

เนพทซารินมีความสามารถในการเป็นลิแกนด์ (ligand) จับกับไอออนหลายชนิด โดยมีผู้ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนตั้งแต่ปี ค.ศ. 1961

ค.ศ. 1961 Bottei และ Garace [17] ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของเนพทซารินกับ Be(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) และ Cu(II) เตรียมขึ้นในตัวกลาง 50% เอทานอล / น้ำ ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีลักษณะเป็นของแข็งที่ไม่ละลายน้ำและเป็นโพลิเมอร์ (metal chelate polymer) โดยรายงานอัตราส่วนของโลหะ : ลิแกนด์ = 1 : 1 ยกเว้นกับ Cu(II) ที่เป็น 3 : 4 นอกจากนี้การศึกษานี้ thermal stability ของสารประกอบเชิงซ้อนไอออนโลหะเหล่านี้กับเนพทซาริน พบว่ามีลำดับความเสถียรดังต่อไปนี้ Be(II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Cu(II)

ค.ศ. 1974 Coble และ Holtzclaw [18] ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเนพทซารินกับ Cu(II) โดยเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนจาก copper acetate 1-hydrate กับเนพทซาริน ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และได้เสนอโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนซึ่งเป็นโพลิเมอร์ของแข็งในอัตราส่วน 1 : 1 ดังนี้



ค.ศ. 1978 Pierpont และคณะ [19] ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน binuclear Cu(II)  $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{DHNQ})](\text{BPh}_4)_2$  เมื่อ  $\text{DHNQ}^{2-}$  คือ dianion ของเนพทซารินและ dien คือ ไดเอทิลลิ-

ไตรเอมีน(diethylenetriamine) และรายงานโครงสร้างของผลึกพร้อมสมบัติ magnetic susceptibility โดยสารประกอบ binuclear Cu(II) ไม่แสดง magnetic exchange interaction

ค.ศ. 1982 Tsipis และคณะ [2] ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อน homobinuclear โดยใช้ dianion ของแนพธาซารินทำหน้าที่เป็น bridging unit ระหว่าง metal center 2 ตัว สารประกอบที่เตรียมได้แก่  $[M_2(C_{10}H_4O_4)(C_{10}H_8N_2)_2](PF_6)_2$  เมื่อ  $M = Cu(II), Ni(II)$  และ  $Zn(II)$   $C_{10}H_4O_4 =$  naphthazarinnato ligand และ  $C_{10}H_8N_2 = 2,2'$  - bipyridyl ซึ่งทำหน้าที่เป็น nonbridging ligand กันไม่ให้เกิด poly nuclear chelate และเช่นเดียวกับงานของ Pierpont และคณะ [20] กลุ่มของ Tsipis ไม่พบ anti-ferromagnetic exchange interaction ในสารประกอบเหล่านี้

ค.ศ. 1986 Akiyama และ Mizutani [20] ศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของแนพธาซารินและสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกับแนพธาซารินที่ช่วงอุณหภูมิ  $20^\circ C$  ถึง  $70^\circ C$  โดยทำการศึกษาไอออนโลหะ 2 ชนิด คือ  $Cu(II)$  และ  $Fe(II)$  สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล่านี้เตรียมขึ้นจากการผสมโลหะไฮดรอกไซด์กับสารละลายแนพธาซารินในน้ำพบว่า apparent energy gap ( $\Delta E$ ) ของสารประกอบเชิงซ้อนของ  $Cu(II)$  กับ แนพธาซารินเท่ากับ 1.0 eV และค่า  $\Delta E$  ของสารประกอบเชิงซ้อนของ  $Fe(II)$  กับแนพธาซารินเท่ากับ 1.8 eV ถ้านำโลหะทั้ง 2 ชนิด มาทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแนพธาซารินในสูตรโครงสร้าง  $Naph - Fe_x - Cu_{1-x}$  จะทำให้ค่า  $\Delta E$  ต่ำลง (ประมาณ 0.7 eV) เมื่อ  $x \sim 0.6$  คาดว่าเป็นผลเนื่องมาจากการเกิด charge transfer ระหว่าง  $Fe(II)$  และ  $Cu(II)$

ค.ศ. 1986 Lalia - Kantouri และ Bakola – Christianopoulou [21] ศึกษา NMR spectra และข้อมูล thermal analysis ของสารประกอบระหว่างไอออนโลหะ bivalent กับ hydroxyl quinones ต่างๆ โดยไอออนโลหะกลุ่ม bivalent คือ  $Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II), Pd(II)$  และ  $Pt(II)$  ส่วนลิแกนด์เป็นสาร hydroxyquinone ต่างๆ คือ chrysarín, alizarin, juglone และ แนพธาซาริน

### 1.5 การใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ

การใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์เพื่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณของไอออนโลหะเป็นครั้งแรก เริ่มต้นโดย Underwood และ Neumen [22] ในปี ค.ศ. 1949 ได้ใช้ alkannin ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของแนพธาซารินที่พบในธรรมชาติ และแนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ Be(II) ด้วยเทคนิค Derivative Spectrophotometry ใน Borate-Mannitol buffer pH 6.5 ตัวทำละลายที่ใช้คือ 1,4-dioxane และ ใช้ 0.5% gum arabic เป็น stabilizer ป้องกันการตกตะกอนช่วยให้ได้ค่าการดูดกลืนแสงคงที่ไม่ว่าต่ำกว่า 60 นาที ตำแหน่งความยาวคลื่นที่ใช้ในการวิเคราะห์คือที่ 600 nm ความคลาดเคลื่อนของการวิเคราะห์อยู่ในระดับ 4.5% งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของ pH, เวลา, ความเข้มข้นของรีเอเจนต์ รวมทั้งตัวรบกวนไอออน โดยได้เปรียบเทียบการใช้ alkannin กับแนพธาซาริน พบว่ารีเอเจนต์ทั้งสองให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกัน

ค.ศ. 1993 Agnihotri และคณะ [23] เสนอการใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ Be(II) และ Al(III) ในกรดซัลฟูริก ด้วยเทคนิค Derivative Spectrophotometry พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนกับ Be(II) มีอัตราส่วนโดยโมลของ Be(II) : แนพธาซารินเป็น 1:2 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงเป็น 585 nm ( $\epsilon = 1.68 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนกับ Al(III) มีอัตราส่วนโดยโมลของ Al(III) : แนพธาซาริน เป็น 1:2 เช่นกัน ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงเป็น 598 nm ( $\epsilon = 2.04 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $7.20 - 3.96 \times 10^2$  และ  $1.08 \times 10^1 - 1.08 \times 10^3 \text{ ng/mL}$  สำหรับ Be(II) และ Al(III) ตามลำดับ

นอกจากนี้ Agnihotri และ คณะ [24] ยังศึกษาการวิเคราะห์ Th(IV) และ  $\text{UO}_2(\text{II})$  ใน micellar medium ด้วย Derivative Spectrophotometry พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนกับ Th(IV) มีอัตราส่วนโดยโมลของ Th(IV) : แนพธาซาริน เป็น 1:2 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงเป็น 614.5 nm ( $\epsilon = 1.19 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนกับ  $\text{UO}_2(\text{II})$  มีอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{UO}_2(\text{II})$  : แนพธาซาริน เป็น 1:1 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงเป็น 637.0 nm ( $\epsilon = 1.12 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) กราฟมาตรฐานเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $9.28 \times 10^{-2} - 18.56$  และ  $9.52 \times 10^{-2} - 19.04 \text{ g/mL}$  สำหรับ Th(IV) และ  $\text{UO}_2(\text{II})$  ตามลำดับ

ค.ศ. 1993 Idriss และ Saleh [25] ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง และสมบัติกรดเบสของสารประกอบเชิงซ้อน Y(III) กับแนพธาซารินใน 50% (v/v) เอทานอล โดยใช้ Thiel buffers, pH ที่เหมาะสม คือ 5.5 - 5.8 ความยาวคลื่นที่ใช้ในการวิเคราะห์ Y(III) คือ 595 nm ( $\epsilon = 1.15 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) ช่วงใช้งานอยู่ในช่วงความเข้มข้นของ Y(III) 1.95 - 8.86  $\mu\text{g/mL}$

ค.ศ. 1996 ดวงพร ภูพะกา [9] เสนอการใช้แนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการหาวิเคราะห์

Ni(II) และ Cu(II) ใน 50 % (v/v) เอทานอล / บัฟเฟอร์ Britton – Robinson ที่ pH ต่างๆ ด้วยเทคนิค Spectrophotometry พบว่าสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ni(II) ในบัฟเฟอร์ pH 5.31 มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ni(II) : แนพธาซารินเป็น 1:1 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงเป็น 610 nm ( $\epsilon = 7.25 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu(II) ในบัฟเฟอร์ pH 4.2 มีอัตราส่วนโดยโมลของ Cu(II) : แนพธาซาริน เป็น 1:1 เช่นกัน ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงเป็น 345 nm ( $\epsilon = 1.68 \times 10^3 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) เมื่อใช้ความเข้มข้นของลิแกนด์แอนพธาซารินเท่ากับ  $2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$  ให้กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 8.00-80.0 และ 0.80-6.00  $\mu\text{M}$  สำหรับ Ni(II) และ Cu(II) ตามลำดับ ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ ( $n = 5$ ) มีค่าเป็น 0.53% และ 0.46% สำหรับ Ni(II) เข้มข้น 60.0  $\mu\text{M}$  และ Cu(II) เข้มข้น 4.00  $\mu\text{M}$  ตามลำดับ

ค.ศ. 2000 Chaisuksant และคณะ [26] เสนอการใช้แอนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ Cu(II) ด้วยเทคนิค Spectrophotometry พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวกลาง ที่ประกอบด้วย 50 % (v/v) เอทานอล / น้ำ ที่มี 0.10 M แอมโมเนียมอะซิเตต (ammonium acetate) pH 7 และ 1.5 % (w/v) sodium dodecyl sulfate อยู่ด้วย อัตราส่วนโดยโมลของ Cu(II) : แนพธาซาริน เป็น 2 : 3 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงคือที่ 330 nm ( $\epsilon = 1.84 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) กราฟมาตรฐานเป็นไปตามกฎของ Beer จนถึงระดับความเข้มข้นของ Cu(II) เท่ากับ 4.5 ppm จีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เท่ากับ 0.3 ppm ความเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.56% ที่ความเข้มข้นของ Cu(II) เท่ากับ 3.8 ppm

ค.ศ. 2000 Sedaira [27] เสนอการใช้แอนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ Mn(II) และ Zn(II) ใน 50% (v/v) เอทานอล/บัฟเฟอร์ ที่ pH ต่างๆด้วยเทคนิค Derivative Spectrophotometry พบว่าในบัฟเฟอร์ pH 8.0 สารประกอบเชิงซ้อนของ Mn(II) กับแอนพธาซารินมีอัตราส่วนโดยโมลของ Mn(II) : แนพธาซาริน เป็น 1: 2 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงคือที่ 695 nm ( $\epsilon = 1.88 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) และสารประกอบเชิงซ้อนกับ Zn(II) มีอัตราส่วนโดยโมลของ Zn(II) : แนพธาซาริน เป็น 1: 1 ให้ตำแหน่งความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงคือที่ 670 nm ( $\epsilon = 1.34 \times 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) เมื่อใช้ความเข้มข้นของแอนพธาซารินเท่ากับ  $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$  สามารถวิเคราะห์ไอออนทั้งสองได้พร้อมกันในช่วงความเข้มข้น 0.28-5.60 และ 0.33-6.80  $\mu\text{g/mL}$  สำหรับ Mn(II) และ Zn(II) ตามลำดับ

### 1.6 Modified Carbon Paste Electrode สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II)

Modified Carbon Paste Electrode คือ ขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้นมาเพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนหรือโมเลกุลที่สนใจโดยอาศัยกลไกต่างๆ เช่น การดูดซับ การแลกเปลี่ยนไอออน การสอดแทรกเข้าไปในช่องว่างของผิวขั้วหรือการใส่รีเอเจนต์เข้าที่ผิวขั้วไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารที่สนใจกับรีเอเจนต์ที่ประกอบขึ้นเป็นขั้วไฟฟ้าแล้วให้สัญญาณไฟฟ้าในการตรวจวัดได้ในที่นี้จะกล่าวถึง Carbon Paste Electrode ที่ถูก modified ด้วยรีเอเจนต์ต่างๆ

ค.ศ. 1999 Gismera และคณะ [28] ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณ Cu(II) โดยเทคนิค Potentiometry เมื่อใช้ Carbon Paste Electrode ถูก modified ด้วย thiohydrazone ( $L^1$ ) และ thiosemicarbazone ( $L^2$ ) ซึ่งจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu(II) ( $Cu-L^1$ ,  $Cu-L^2$ ) กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-2}$  M ขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $Cu-L^1$  อัตราส่วนโดยโมล 1:1 และ 1:2 ที่ pCu เท่ากับ 5.2 และ 4.8 ตามลำดับ สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน  $Cu-L^2$  อัตราส่วนโดยโมล 1:1 และ 1:2 ที่ pCu เท่ากับ 5.6 และ 4.8 ตามลำดับ

ค.ศ. 2001 Etienne และคณะ [29] ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณ Cu(II) โดยเทคนิค Anodic Stripping Square Wave Voltammetry เมื่อใช้ Carbon Paste Electrode ที่ modified ด้วย aminopropyl-grafted-silicagel (APS) ในขั้น preconcentration จะ apply ศักย์ไฟฟ้าที่ -0.5 mV เป็นเวลา 60 นาที Cu(II) จะเข้าไป bind บริเวณ amine ligand ของ APS จากนั้น stripping เอา Cu(II) ออกมาทำให้เกิดออกซิเดชัน ได้ anodic current และ supporting electrolyte ที่ใช้คือ 0.10 M  $HNO_3$  โดยใช้ acetate buffer ในการควบคุม pH ให้เหมาะสม กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $5 \times 10^{-8}$  -  $2 \times 10^{-7}$  M และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เท่ากับ  $3 \times 10^{-9}$  M

ค.ศ. 2001 Gholivand และคณะ [30] ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณ Cu(II) โดยเทคนิค Potentiometry เมื่อใช้ Carbon Paste Electrode ที่ modified ด้วย 2,2'-dithiodianiline และ dibutylphthalate กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $5.0 \times 10^{-2}$  -  $7.0 \times 10^{-7}$  M slope ที่ได้เป็นไปตาม Nernstian เท่ากับ  $30 \pm 1$  mV/decade มี response time ของขั้วเท่ากับ 10 วินาที ขั้วที่ประดิษฐ์ขึ้นมีอายุใช้งาน 1 เดือน

ค.ศ. 2002 Abbaspour และ Moosavi [31] ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณ Cu(II) โดยเทคนิค Potentiometry เมื่อใช้ Carbon Paste Electrode ที่ modified ด้วย 3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidine thione (DTPT) กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $9.77 \times 10^{-7}$  -  $7.6 \times 10^{-2}$  M และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เท่ากับ  $7.0 \times 10^{-7}$  M slope ที่ได้เป็นไปตาม Nernstian เท่ากับ  $30 \pm 2$  mV/decade มี response time ของขั้วเท่ากับ 45 วินาที โดยขั้วที่

ประดิษฐ์ ขึ้นเมื่อทิ้งไว้ 2 เดือนยังคงให้ reproducibility ที่คืออยู่ ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (n=5) มีค่าเป็น 0.41% และ 0.42 % สำหรับ Cu(II) เข้มข้น  $1.00 \times 10^{-5}$  และ  $1.00 \times 10^{-3}$  M ตามลำดับ

ค.ศ. 2004 Gismera และคณะ [32] ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณ Cu(II) และ Hg(II) โดยเทคนิค Potentiometry เมื่อใช้ Carbon Paste Electrode ที่ modified ด้วย tetraethyl thiuram disulfide พบว่ากราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น  $10^{-7.18}$ – $10^{-3.22}$  M และ  $10^{-7.18}$ – $10^{-3.67}$  M และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์เท่ากับ  $10^{-7.4}$  M สำหรับการวิเคราะห์ Cu(II) และ Hg(II) ตามลำดับ slope ที่ได้เป็นแบบ super-Nernstian เท่ากับ 43.1 mV/decade และ 79.4/decade สำหรับ Cu(II) และ Hg(II)

### 1.7 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการใช้ แนนพธาซาริน เป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ทองแดง(II) ด้วยวิธี spectrophotometry โดยทั่วไปแล้ววิธีทางเคมีไฟฟ้าจะให้ช่วงความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้กว้างกว่าวิธีทาง spectrophotometry ในงานวิจัยนี้จึงได้นำวิธีทางเคมีไฟฟ้ามาศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแนนพธาซารินเพื่อการใช้แนนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) เนื่องจากแนนพธาซารินมีคุณสมบัติที่ให้สัญญาณไฟฟ้า (ศักย์ไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้า)ได้ และเมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างทองแดง(II) กับแนนพธาซาริน แล้วจะให้สัญญาณไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปและการเปลี่ยนแปลงไปของสัญญาณไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับปริมาณทองแดง(II) น่าจะทำให้สามารถใช้แนนพธาซารินเป็นรีเอเจนต์ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าสำหรับทองแดง(II) ได้ วิธีทางเคมีไฟฟ้าที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ voltammetry และ potentiometry เนื่องจากวิธี potentiometry ให้ช่วงความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้กว้าง และมีความแม่นยำ ที่ดีกว่า วิธี voltammetry ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกวิธีทาง potentiometry มาทดสอบใช้ Carbon Paste Electrode ที่ modified ด้วย แนนพธาซารินเพื่อการวิเคราะห์ปริมาณทองแดง(II) โดยเทคนิค Batch และมีการใช้เทคนิค Flow Injection Analysis (FIA) เพื่อการลดปริมาณสารตัวอย่าง