



การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจล สำหรับใช้ตรวจวัดโลหะ

functionalization of hydrogel for metals detection

ศษยติญา คำแพงศรี¹ และ ชชาติไทย แก้วทอง^{1*}

¹ หน่วยงานวิจัยนาโนเทคโนโลยี ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

*E-mail: Kchatthai@gmail.com

บทคัดย่อ

ไฮโดรเจลเป็นพอลิเมอร์โครงร่างตาข่ายชนิดชอบน้ำและสามารถใช้เป็นตัวตรวจวัดโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันด้วยสารต่าง ๆ เข้าไปในไฮโดรเจล ข้อดีของการใช้ไฮโดรเจลเป็นตัวตรวจวัดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวตรวจวัดแบบปรกติ คือ ไฮโดรเจลนั้นมีโครงร่างตาข่ายแบบ 3 มิติ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถบรรจุโมเลกุลตัวตรวจวัดลงไปในไฮโดรเจลได้มาก ง่ายต่อการคัดแปรเพื่อใช้งานต่าง ๆ และมีตัวรบกวนเชิงแสงต่ำ ในงานนี้ผู้รายงานได้รวบรวมงานวิจัยโดยแบ่งตัวตรวจวัดไฮโดรเจลเป็น 3 ชนิดที่มีความจำเพาะกับโลหะ ได้แก่ การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้ควานอ์เทอร์ การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้โปรตีนหรือดีเอ็นเอ และการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้พอลิเมอร์

คำสำคัญ: การเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ไฮโดรเจล ตัวตรวจวัด ไอออนโลหะ

Abstract

Hydrogels are cross-linked hydrophilic polymers, and they have been functionalized with many substrates to make sensors. The advantages of hydrogel sensors over conventional sensors are that they have tree-dimensional structure, biocompatibility, large sensor loading capacity, easy to modifier and very low optical background. In this review, I overview three types of hydrogel sensors for selectively removing metal

Received: May 10, 2018

Revised: October 25, 2018

Accepted: November 10, 2018

ions (i) Crown ethers-functionalized hydrogels, (ii) Protein or DNA-functionalized hydrogels, and (iii) Polymer-functionalized hydrogels.

Keywords: functionalization, hydrogel, sensors and metal ions

1. บทนำ

ปัญหาทางมลพิษของธรรมชาติในปัจจุบันนี้มีจำนวนไม่น้อยที่เกิดจากมลพิษของโลหะซึ่งก่อให้เกิดปัญหาตามมามากมายไม่ว่าจะเป็นการปนเปื้อนของโลหะในอาหาร การปนเปื้อนในแหล่งที่อยู่อาศัยโดยเฉพาะการปนเปื้อนในแหล่งน้ำที่ใช้อุปโภคและบริโภค [1] ซึ่งแหล่งที่มาของโลหะนี้ส่วนมากจะมาจากแหล่งอุตสาหกรรม แหล่งชุมชน [2] และเมื่อร่างกายของมนุษย์สะสมโลหะไปนานๆก็จะส่งผลให้เกิดโรคต่างๆตามมา โดยโรคที่เกิดจากโลหะนั้นมีหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น โรคอิไต-อิไต (Itai Itai disease) ที่เกิดจากโลหะแคดเมียม โรคมินามาตะที่เกิดจากโลหะปรอท Zinc chills ที่เกิดจากโลหะสังกะสีและไข้ดำที่เกิดจากโลหะสารหนู

เนื่องจากโลหะหลายชนิดมีความเป็นพิษต่อร่างกาย จึงได้มีการพัฒนาการออกแบบตัวตรวจวัดโลหะหนักในน้ำซึ่งเทคนิคการตรวจวัดชนิดหนึ่งที่มีความนิยมในการตรวจวัดโลหะในน้ำได้แก่ การใช้ไฮโดรเจลมาช่วยในกระบวนการตรวจวัดเนื่องจาก มีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ดี [3] มีความสามารถในการส่งผ่าน มีความเสถียรในช่วงของ pH กว้าง (0-14) รวมไปถึงใช้งานได้ง่ายและการเก็บรักษาที่ง่าย [4] ซึ่งการใช้ไฮโดรเจลมาช่วยในการตรวจวัดในที่นี้จะมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีความจำเพาะเจาะจงกับโลหะหนักเข้าไปในไฮโดรเจล ซึ่งจะทำให้ไฮโดรเจลมีความสามารถในการตรวจจับกับโลหะหนักได้และ

ยังสามารถควบคุมความจำเพาะเจาะจงระหว่างไฮโดรเจลกับโลหะได้โดยการควบคุมหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มเข้าไป [5]

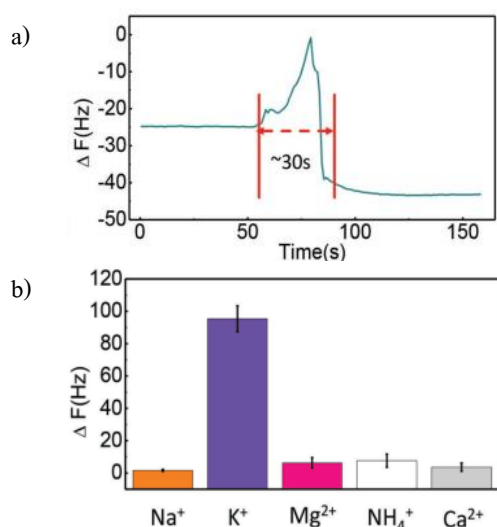
โดยในงานวิจัยนี้จะนำเสนอ ชนิดของการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเข้าไปในไฮโดรเจลเพื่อใช้งานเป็นตัวตรวจวัดโลหะในน้ำ ซึ่งจะแบ่งเป็น 3 วิธีหลัก ๆ ดังนี้ การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้คราวน์อีเทอร์ (Crown ethers-functionalized hydrogels) การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้โปรตีนหรือดีเอ็นเอ (Protein or DNA-functionalized hydrogels) และการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้พอลิเมอร์ (Polymer-functionalized hydrogels) เพื่อเป็นแนวทางให้การศึกษและการนำไปใช้งานที่เหมาะสมสำหรับการตรวจจับโลหะหนักในน้ำ รวมไปถึงการประยุกต์เพื่อการใช้งานในอนาคต

2. การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันลงในไฮโดรเจลเพื่อใช้งานเป็นตัวตรวจวัดโลหะ

2.1 การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้คราวน์อีเทอร์ (Crown ethers-functionalized hydrogels)

โดยปกติแล้ว Crown ether จะมีคุณสมบัติเป็นโฮสต์ที่มีความสามารถในการจับกับโลหะหนัก เช่น K^+ , Ba^{2+} , Cs^{2+} และ Pb^{2+} [5] อาศัยความจำเพาะเจาะจงระหว่างขนาดของโลหะกับขนาดของคราวน์อีเทอร์ โดยคราวน์ อีเทอร์แต่ละขนาดจะมีความสามารถในการจับกับโลหะแต่ละตัวแตกต่างกัน

กันไป แต่การใช้งานเป็นตัวตรวจวัดในน้ำธรรมชาติสามารถทำได้ยาก จึงได้มีการพัฒนาเพื่อหาแนวทางในการใช้งานเป็นตัวตรวจวัดในน้ำได้อย่างสะดวก ซึ่งในที่นี้จะเป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของคราวน์อีเทอร์ลงไปในไฮโดรเจล เนื่องจากไฮโดรเจลมีคุณสมบัติการดูดซับน้ำได้ดีและยังไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

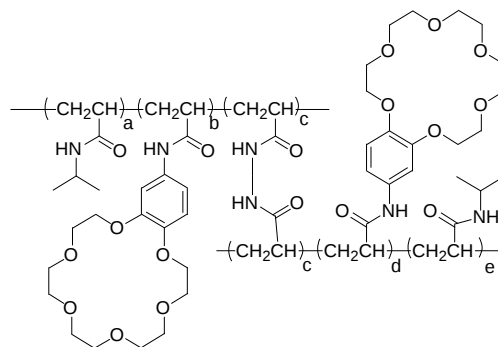


รูปที่ 1 (a) แสดงถึงเวลาในการจับกับโลหะ Pb²⁺ และ (b) แสดงถึงความจำเพาะของตัวตรวจวัดกับโลหะ K⁺

เช่นในกรณีการตรวจหาความจำเพาะระหว่างตัวตรวจวัดกับโลหะ K⁺ ได้มีการใช้ polyethylene glycol methacrylate and acrylamide copolymer (P(PEGMA-co-AM)) hydrogel ที่เพิ่มหมู่ฟังก์ชันของ (2-allyloxymethyl 18-crown-6-ether) เข้าไปเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัด โดยทำการสังเคราะห์แบบ surface initiated polymerization และจากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์มีจำเพาะเจาะจงและว่องไวในต่อ

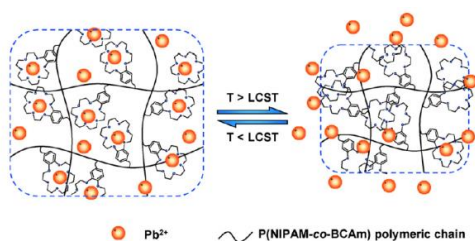
การตรวจวัดโลหะ K⁺ เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะตัวอื่น ๆ โดยใช้เวลาในการตรวจวัดเพียง 30 วินาที [6] แสดงดังรูปที่ 1

และได้มีงานวิจัยที่มีการใช้ benzo-18-crown-6-acrylamide (BCAm) คู่กับ poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) คราวน์ เพื่อตรวจจับกับโลหะ Pb²⁺ จากแสดงดังรูปที่ 2



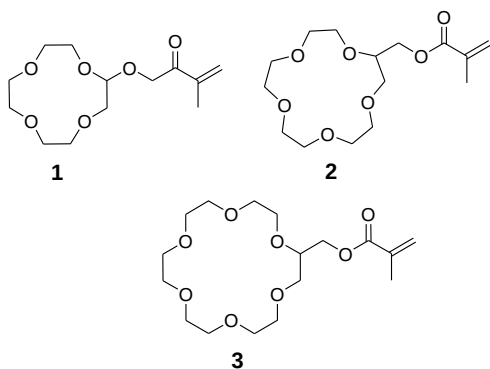
รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของตัวตรวจวัด P(NIPAM-co-BCAm)

ซึ่งในการตรวจจับกับโลหะหนักพบว่า คราวน์อีเทอร์นั้นจะจับกับตะกั่วได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า LCST (อุณหภูมิต่ำสุดที่พอลิเมอร์ไม่รวมตัวกันกับน้ำ) และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า LCST จะเกิดการคายโลหะตะกั่วออกจากคราวน์อีเทอร์ เป็นผลเนื่องมาจากเมื่อพอลิเมอร์มีอุณหภูมิสูงกว่า LCST พอลิเมอร์จะมีสมบัติไม่ชอบน้ำและจะเกิดการหดตัวจึงไม่สามารถจับโลหะไว้ได้ในทางตรงกันข้ามที่อุณหภูมิต่ำกว่า LCST จะทำให้พอลิเมอร์เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ดีกับน้ำ จึงแสดงพฤติกรรมการบวมตัวจึงสามารถจับกับโลหะได้ดี [7] แสดงได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของไฮโดรเจลที่สัมพันธ์กับ LCST (อุณหภูมิต่ำสุดที่พอลิเมอร์ไม่รวมตัวกันกับน้ำ)

นอกจากนี้ยังได้มีการตรวจวัดโลหะหนักด้วยฟิล์มพอลิเมอร์โดยใช้มอนอเมอร์ที่ประกอบด้วย 12-crown-4, 15-crown-5 และ 18-crown-6 เป็นองค์ประกอบแสดงดังรูปที่ 4 ซึ่งจะทำให้การตรวจวัดกับโลหะ Li^+ , Na^+ และ K^+ จากการทดลองพบว่า 12-crown-4 จะมีความจำเพาะกับโลหะ Na^+ ส่วน 15-crown-5 และ 18-crown-6 จะมีความจำเพาะกับโลหะ K^+ [8]



รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างของตัวตรวจวัด

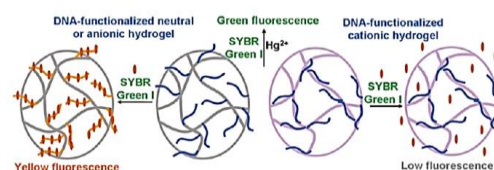
(1) 12-crown-4, (2) 15-crown-5 และ (3) 18-crown-6

2.2 การปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจลโดยใช้โปรตีนหรือดีเอ็นเอ (Protein or DNA-functionalized hydrogels)

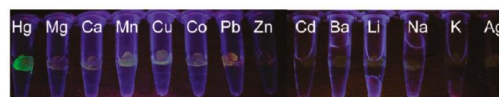
โมเลกุลของสารทางชีวภาพจะประกอบด้วยอะตอมของธาตุ ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจน ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

กับไอออนโลหะหนักได้ จึงได้มีการนำโมเลกุลทางชีวภาพเชื่อมต่อกับไฮโดรเจลมาใช้เป็นตัวตรวจวัดโลหะหนัก โดยได้มีการใช้โมเลกุลทางชีวภาพหลายประเภท อาทิ RNA DNA สายเดี่ยว จัดตัวแบบปรกติ แบบแฮร์พิน (hairpin) เพื่อจับกับโลหะเป้าหมายได้อย่างจำเพาะเจาะจง เช่น การใช้ DNA ที่มีเบสไทมีนที่จำเพาะเจาะจงกับโลหะปรอท คิดค้นด้วยสี SG (SYBR Green I) [9] เพื่อช่วยในการติดตามการตรวจวัด เมื่อมีการเติมปรอทเข้าไปเนื่องจากการติดตามการทดลองจะมีการใช้สีย้อมที่เป็นสีเขียว ดังนั้นสีย้อมจะเรืองแสงสีเขียวออกมาแสดงดังรูปที่ 5 ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงความจำเพาะระหว่างตัวตรวจวัดและโลหะปรอทโดยดูจากการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย

(a)

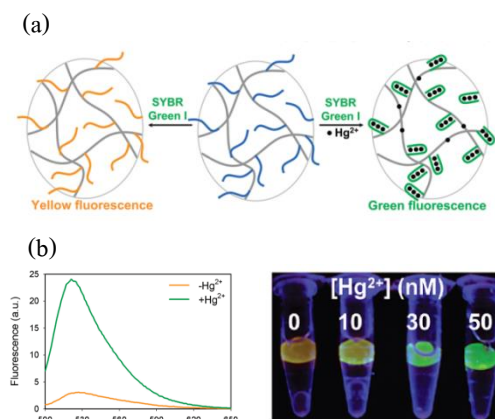


(b)



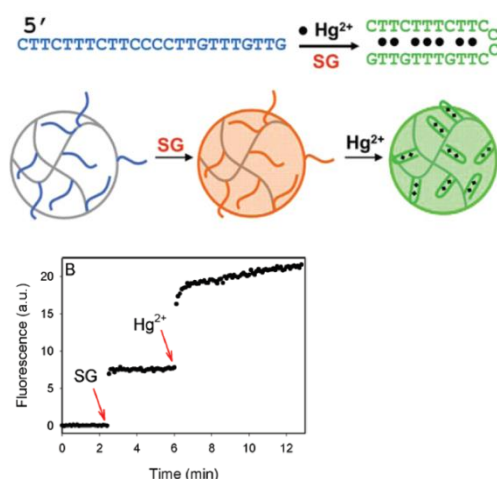
รูปที่ 5 (a) แสดงถึงการติดตามการทดลองโดยใช้ SYBR Green I (b) ความจำเพาะระหว่างตัวตรวจวัดและโลหะต่าง ๆ

นอกจากนี้ยังมีการทดลองในลักษณะเดียวกันแต่ทำการทดลองกับน้ำธรรมชาติซึ่งจากการทดลองนั้นพบว่าสามารถตรวจพบโลหะปรอทได้ที่มีความเข้มข้นต่ำสุดคือ 10 nM โดยใช้เวลาในการตรวจวัด 1 ชั่วโมง และเมื่อนำไปตรวจวัดการคายแสงจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงการคายแสงอย่างชัดเจนเมื่ออยู่ในสถานะที่มีปรอท [10] แสดงดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 (a) แสดงถึงการติดตามการทดลองโดยใช้ SYBR Green I (b) สเปกตรัมการคายแสงของตัวตรวจวัดที่มีปรอทในระบบ และไม่มีปรอทในระบบ และ (c) ความเข้มข้นปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้

ได้มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน Acrydite ใน DNA ที่เพิ่มลงในไฮโดรเจลโดยใช้ Acrydite-DNA เพื่อเพิ่มความว่องไวในการตรวจวัดโลหะปรอท ซึ่งจะใช้เวลาในการตรวจวัดกับโลหะปรอทเพียง 2 นาที [11] แสดงผลดังรูปที่ 7



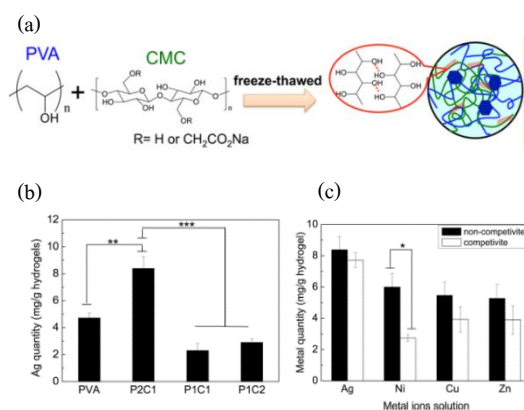
รูปที่ 7 ลักษณะการจับระหว่างตัวตรวจวัดและโลหะปรอท และเวลาที่ใช้ในการตรวจจับโลหะปรอท

2.3 การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์

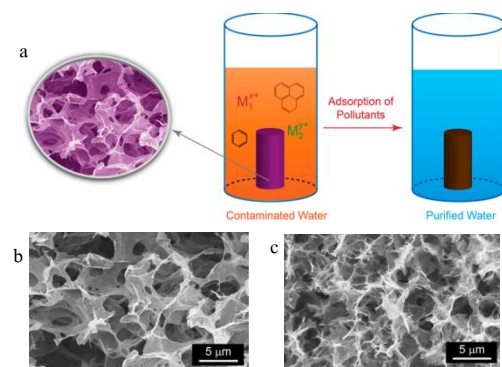
(functionalization of polymer)

พอลิเมอร์ เกิดจากการรวมตัวกันของมอนอเมอร์หลาย ๆ ตัว ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งคุณสมบัติของพอลิเมอร์นั้นมีมากมาย แต่ในที่นี้จะเป็นการนำเอาสมบัติของพอลิเมอร์มาใช้ในการตรวจวัดโลหะหนัก เช่นการใช้ poly(methylmethacrylate-co-maleic anhydride) เป็นตัวตรวจวัดกับโลหะหนักต่าง ๆ ซึ่งผลการทดลองก็ได้อธิบายถึงความจำเพาะที่มีต่อโลหะ Hg^{2+} , Cd^{2+} และ Cu^{2+} [12] แต่เนื่องจากการตรวจวิเคราะห์โลหะโดยส่วนมากจะทำในน้ำธรรมชาติ จึงได้ใช้วัสดุที่ช่วยให้ตัวตรวจวัดทำงานในน้ำได้ดียิ่งขึ้น ได้แก่ การใช้ไฮโดรเจล โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์เข้าไปในไฮโดรเจลเพื่อทำการตรวจวัดโลหะหนักในน้ำธรรมชาติ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ได้มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอื่นที่มีลักษณะเป็นไฮโดรพอลิเมอร์เข้าไปในไฮโดรเจลเพื่อตรวจสอบหาความจำเพาะกับโลหะตัวอื่น ๆ เช่นการใช้พอลิเมอร์ชีวภาพ carboxymethyl cellulose เชื่อมเข้ากับ poly(vinyl alcohol) hydrogel โดยกระบวนการ freeze-thaw (การแช่แข็งจะช่วยในการแยกเฟสของพอลิเมอร์และน้ำออกจากกันซึ่งส่วนที่เป็นพอลิเมอร์จะเกิดการรวมตัวเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนและเกิดผลึกในส่วนที่เหลือของการละลายจะช่วยให้พอลิเมอร์ที่ยังคงเหลืออยู่เกิดเป็นโครงข่ายไฮโดรเจล นอกจากนี้ น้ำแข็งที่อยู่ในโครงสร้างจะทำหน้าที่เป็นตัวทำให้เกิดรูพรุนโดยการหลอมออกในขั้นสุดท้าย ซึ่งจะทำให้โครงข่ายของไฮโดรเจลมีรูพรุนเกิดขึ้น) ซึ่งจะเปรียบเทียบอัตราส่วนที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้ PVA=(1:0, PVA:CMC), P2C1=(2:1, PVA:CMC), P1C1=(1:1, PVA:CMC) และ P1C2 (1:2, PVA:CMC) เพื่อใช้งานเป็นตัวตรวจจับโลหะ

Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ซึ่งจากการทดลอง พบว่า ตัวตรวจวัด P2C1 ที่อัตราส่วน (2:1, PVA:CMC) มีความสามารถในการดูดซับโลหะมากที่สุด จึงใช้อัตราส่วนนี้เป็นตัวตรวจวัดและเมื่อเปรียบเทียบการจับระหว่างตัวตรวจวัดกับโลหะ พบว่าสามารถจับกับโลหะเงินได้ดีมากที่สุด [13] แสดงดังรูปที่ 8



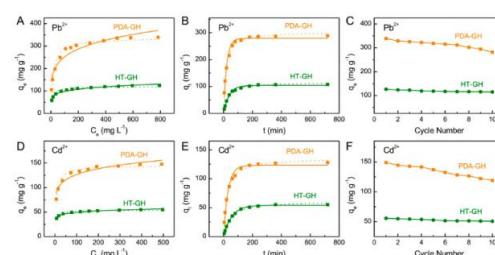
รูปที่ 8 (a) การใช้ carboxymethyl cellulose เชื่อมเข้ากับ poly(vinyl alcohol) hydrogel โดยกระบวนการ freeze-thaw, (b) แสดงความสามารถในการดูดซับโลหะของตัวตรวจวัดต่าง ๆ และ (c) แสดงความจำเพาะกับโลหะของตัวตรวจวัด P2C1



รูปที่ 9 (a) แสดงถึงการทดสอบหาความสามารถในการดูดซับของตัวตรวจวัด PDA-GH และ HT-GH ส่วน (b) และ (c) แสดงถึงภาพถ่ายที่ได้จากเครื่อง Scanning electron microscope ของตัวตรวจวัด PDA-GH และตัวตรวจวัด HT-GH ตามลำดับ

ในส่วนของการทดสอบหาความสามารถในด้านอื่น ๆ ของการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์เข้าไปในไฮโดรเจล เช่น การทดสอบหาความสามารถในการการดูดซับและนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวตรวจวัดสามารถทำได้เช่นเดียวกัน โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน polydopamine ลงไปในไฮโดรเจลได้เป็นตัวตรวจวัด PDA-GH และการใช้วิธี Hydrothermal synthesis (การสังเคราะห์สารให้มีความเป็นผลึกภายใต้ความร้อนและแรงดันไปพร้อม ๆ) ของ Graphene oxides ได้เป็นตัวตรวจวัด HT-GH [14] แสดงดังรูปที่ 9

เพื่อทำการทดสอบหาความสามารถในการดูดซับและการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวตรวจวัดกับโลหะหนัก Cd^{2+} และ Pb^{2+} [14] แสดงดังรูปที่ 10 ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตัวตรวจวัด PDA-GH จะมีการดูดซับที่ดีกว่าเนื่องจากหมู่ PDA จะมีส่วนช่วยเพิ่มพื้นที่ในการจับกับโลหะหนักให้กับไฮโดรเจล แต่ในทางกลับกันการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเข้ามาในไฮโดรเจลก็ทำให้หมู่ฟังก์ชันในไฮโดรเจลสูญเสียอิสระในการเคลื่อน จึงส่งผลให้ HT-GH มีความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ที่ดีกว่า



รูปที่ 10 แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (A, D) เทียบกับความเข้มข้น ความสามารถในการดูดซับเทียบกับเวลา (B, E) และ ความสามารถในการนำกลับมาใช้ (C, F)

3. สรุปผล

การพัฒนาตัวตรวจวัดโดยมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีความจำเพาะกับโลหะ เข้าไปในไฮโดรเจล เพื่อใช้ตรวจจับไอออนโลหะหนักในน้ำธรรมชาติ ได้ประสบผลสำเร็จอย่างมากทั้งในเรื่องของการเพิ่มความไวในการตรวจวัดความสามารถในการใช้งานจริงในแหล่งน้ำธรรมชาติ ความสามารถในการนำตัวตรวจวัดกลับมาใช้ใหม่ ทั้งนี้ความจำเพาะระหว่างตัวตรวจวัดและโลหะหนัก จะขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มเข้าไปในไฮโดรเจล และในอนาคตคาดว่าจะการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเข้าไปในไฮโดรเจลจะทำให้คุณสมบัติต่าง ๆ ที่มีความหลากหลายส่งผลไปถึงการมีความจำเพาะต่อโลหะหนักที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นไปอีก

4. เอกสารอ้างอิง

- [1] Zargoosh K. and Babadi F.F. Highly selective and sensitive optical sensor for determination of Pb^{2+} and Hg^{2+} ions based on the covalent immobilization of dithizone on agarose membrane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. 137 : 105–110.
- [2] Gogoi N., Barooah M., Majumdar G. and Chowdhury D. Carbon Dots Rooted Agarose Hydrogel Hybrid Platform for Optical Detection and Separation of Heavy Metal Ions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015. 7 : 3058-3067.
- [3] Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*. 2015. 6 : 105–121.
- [4] Hashemi P. and Zarjani R.A. A wide range pH optical sensor with mixture of Neutral Red and Thionin immobilized on an agarose film coated glass slide. *Sensors and Actuators B*. 2008. 135 : 112–115.
- [5] Chen Q., Zhu L., Zhao C. and Zheng J. Hydrogels for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Environ Anal Toxicol*. 2012. S:2.
- [6] Zang Z., DoU Q., Gao H., Bai B., Zhang Y., Hu D., Yetisen K.A., Butt H., Yang X., Li C. and Dai Q. 30 s Response Time of K^+ Ion-Selective Hydrogels Functionalized with 18-Crown-6 Ether Based on QCM. *Adv. Healthcare Mater*. 2017. 1700873.
- [7] Ju X.J., Zhang S.B., Zhou M.Y., Xie R., Yang L. and Chu L.Y. Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P(NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead(II) ions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 167 : 114–118.
- [8] Mayes A.G., Blyth J., Millington R.B. and Lowe C.R. Metal Ion-Sensitive Holographic Sensors. *Anal. Chem*. 2002. 74:3649-3657.
- [9] Joseph K.A., Dave N. and Liu J. Electrostatically Directed Visual Fluorescence Response of DNA-Functionalized Monolithic Hydrogels for Highly Sensitive Hg^{2+}

- Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. 3 : 733-739.
- [10] Dave N., Chan M.Y., Huang P.J.J., Smith B.D. and Liu J. Regenerable DNA-Functionalized Hydrogels for Ultrasensitive, Instrument-Free Mercury (II) Detection and Removal in Water. *J. AM. CHEM. SOC.* 2010. 132 : 12668-12673 .
- [11] Helwa Y., Dave N., Froidevaux R., Samadi A. and Liu J. Aptamer-Functionalized Hydrogel Microparticles for Fast Visual Detection of Mercury(II) and Adenosine. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. 4 : 2228-2233.
- [12] Masoumi M. and Ghaemy M. Adsorption of heavy metal ions and azo dyes by crosslinked nanochelating resins based on poly(methylmethacrylate-co-maleic anhydride). *eXPRESS Polymer Letters*. 2014. 8(3) : 187-196.
- [13] Wang L.Y. and Wang M.Y. Removal of Heavy Metal Ions by Poly(vinyl alcohol) and Carboxymethyl Cellulose Composite Hydrogels Prepared by a Freeze-Thaw Method. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. 4 : 2830-2837.
- [14] Gao H., Sun Y., Sun J., Xu R. and Duan H. Mussel-Inspired Synthesis of Polydopamine-Functionalized Graphene Hydrogel as Reusable Adsorbents for Water Purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013. 5 : 425-432.