



การใช้สมาร์ทโฟนสำหรับการตรวจวัดปริมาณแมงกานีส(II)โดยใช้อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลง  
พื้นผิวเป็นตัวให้สี

SMARTPHONE-BASED DETECTION FOR MANGANESE(II) DETERMINATION USING  
MODIFIED AGNPS AS COLORIMETRIC PROBE

ลลิตา แคนชนบ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

2563



การใช้สมาร์ทโฟนสำหรับการตรวจวัดปริมาณแมงกานีส(II)โดยใช้อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลง  
พื้นผิวเป็นตัวให้สี



ลลิตา แคนชนบ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ  
ปีการศึกษา 2563  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

SMARTPHONE-BASED DETECTION FOR MANGANESE(II) DETERMINATION USING  
MODIFIED AGNPS AS COLORIMETRIC PROBE



LALITA DANKHANO

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of MASTER OF SCIENCE  
(Chemistry)

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2020

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญาานิพนธ์

เรื่อง

การใช้สมาร์ตโฟนสำหรับการตรวจวัดปริมาณแอมกานีส(II)โดยใช้อุณหภูมิเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวเป็นตัวให้

สี

ของ

ลลิตา แคนชนบ

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์

..... ที่ปรึกษาหลัก ..... ประธาน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง) (อาจารย์ ดร.นุจรินทร์ วะสุกัน)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มะยุไซะ ภูโน)

ชื่อเรื่อง	การใช้สมาร์ทโฟนสำหรับการตรวจวัดปริมาณแมงกานีส(II)โดยใช้อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวเป็นตัวให้สี
ผู้วิจัย	ลลิตา แคนชนน
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2563
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ในการตรวจวัดแมงกานีส (II) ไอออน ( $Mn^{2+}$ ) โดยมีอีดีทีเอ ไฮเดียมซีเตรท และเมลามีนเป็นสารให้ความคงตัว ได้เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินโดยใช้ IR และ UV-visible spectrophotometry มีการศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวกับไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$ ) พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิว สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 พบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร ลดลงและเกิดพีคใหม่ที่ 620 นาโนเมตร สอดคล้องกับการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดงที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน เมื่อนำไปตรวจวัดด้วยการใช้สมาร์ทโฟนร่วมกับแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ทำให้ได้ข้อมูลของภาพถ่ายการเปลี่ยนสี เนื่องจากสารละลายมีการเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง จึงได้มีการเลือกใช้ค่าสีแดง (R) โดยที่ค่าสีแดงที่มีความเข้มสีมากขึ้นจะแปรตามปริมาณ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป พบว่าความเข้มของสีแดงที่เพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ในช่วง  $2.4 \times 10^{-5}$  ถึง  $2 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9761 มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ เท่ากับ  $2.8 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตรอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอีดีทีเอและกรดแทนนิกจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงสำหรับการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างจริงได้

คำสำคัญ : แมงกานีส, เซ็นเซอร์เชิงสี, อนุภาคนาโนเงิน, โทรศัพท์มือถือ

Title	SMARTPHONE-BASED DETECTION FOR MANGANESE(II) DETERMINATION USING MODIFIED AGNPS AS COLORIMETRIC PROBE
Author	LALITA DANKHANO B
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2020
Thesis Advisor	Assistant Professor Pan Tongraung

This study presents the synthesis of silver nanoparticles using EDT, with Sodium citrate and Melamine as stabilizers, resulting in EDTA-CT-MA-AgNPs for the determination of manganese (II) ions ( $Mn^{2+}$ ). It is characterized by silver nanoparticles using IR and UV-visible spectrophotometry. The selectivity studies of EDTA-CT-MA-AgNPs to various transition metal ions ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) were also studied. It was also found that the EDTA-CT-MA-AgNPs showed high selectivity for  $Mn^{2+}$  at pH 10. Absorbance at wavelength 403 nm decreased and a new peak was formed at 620 nm, corresponding to the change in color of the solution from yellow to orange-red, which was also clearly visible to the naked eye. When measured using a smartphone in combination with the PhotoMetrix application, the color change data were obtained. From the experimental results, because the solution changes from yellow to orange-red. Therefore, the red value (R) was chosen as the red value has more color intensity according to the amount of  $Mn^{2+}$  added. The calibration curve presented the linearity with  $Mn^{2+}$  concentrations range of  $2.4 \times 10^{-5}$  to  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, with a good correlation coefficient  $R^2$  value of 0.9761, and the limit of detection was  $2.8 \times 10^{-5}$  mol/L. The silver nanoparticles surface-modified with EDTA and tannic acid can therefore be applied as colorimetric sensors for the determination of  $Mn^{2+}$  in real samples.

Keyword :  $Mn^{2+}$ , Colorimetric sensor, AgNPs, Smartphone

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยผู้วิจัยได้รับความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ ที่ได้ให้คำแนะนำ คำปรึกษา ได้ช่วยตรวจสอบ แก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ตลอดจนการดำเนินการทำวิจัย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งใจและสำนึกในพระคุณเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ดร. นุจจินทร์ วัชรกัน ที่กรุณาให้เกียรติเป็น ประธานกรรมการ ในการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ และมีผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มะญูไช้ะ ภูโน เป็นกรรมการ ควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ ซึ่งได้กรุณาตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น รวมถึงคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้ความเมตตา ช่วยเหลือผู้วิจัยตลอดมา

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี ที่คอยให้ ความสนับสนุนทั้งสถานที่และอุปกรณ์ ตลอดจนถ่ายทอดความรู้ ทำให้ผู้วิจัยได้เรียนรู้ และมีทักษะการใช้เครื่องมือมากยิ่งขึ้น และขอขอบคุณพี่น้องในห้องแล็บที่คอยเป็นกำลังใจ ให้คำแนะนำและช่วยเหลือในการทำวิจัย การทำปริญญาานิพนธ์นี้ คงไม่สามารถผ่านพ้นไปได้โดยง่ายหากปราศจากกำลังใจจากทุกคนที่คอยสนับสนุนผู้วิจัยในทุก ๆ ด้าน จนทำให้ผู้วิจัยสามารถประสบความสำเร็จได้ในครั้งนี้

ลลิตา แคนชนบ



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ .....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง .....	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	4
ความสำคัญของงานวิจัย .....	4
ขอบเขตของงานวิจัย .....	5
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย .....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
อนุภาคนาโน .....	6
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	13
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	32
สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
วิธีดำเนินการทดลอง .....	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง .....	37
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง .....	37

บทที่ 5 สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ .....	47
บรรณานุกรม .....	50
ประวัติผู้เขียน.....	56



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 ปริมาณแมงกานีสที่พอเพียงต่อวัน (Adequate intake) สำหรับคนไทยในแต่ละวัย.....	12
ตาราง 2 สเปกตรัมอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Spectra infrared spectroscopy) .....	38
ตาราง 3 ไอออนบวกที่มีการรบกวนการจับกันของ $Mn^{2+}$ กับ อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs.....	45
ตาราง 4 ปริมาณ $Mn^{2+}$ ในตัวอย่างน้ำดื่ม ที่ใช้ EDTA-CT-MA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี โดยใช้เทคนิคสมาร์ตโฟน.....	46



## สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพประกอบ 1 โครงสร้างของ (ก.) Sodium citrate (CT) (ข.) Ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) และ (ค.) Melamine (MA) .....	4
ภาพประกอบ 2 การเกิดปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance โดยแสดงการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระในแถบเหนี่ยวนำระหว่างรอยต่อของอนุภาค .....	7
ภาพประกอบ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาคนาโนทอง (AuNPs) เมื่อขนาดและรูปร่างของนาโนที่เปลี่ยนไป .....	8
ภาพประกอบ 4 แผนภาพการจำแนกวิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโน .....	10
ภาพประกอบ 5 แสดงเปลี่ยนแปลงสีของ (ก) Au-MUA, (ข) Au-MUA/ Pb <sup>2+</sup> , และ (ค)-(ข) Au-MUA/ Pb <sup>2+</sup> และเพิ่มปริมาณของ EDTA ความเข้มข้นของ Pb <sup>2+</sup> ในตัวอย่าง (ข) 0.67 mM; ความเข้มข้นของ EDTA ในตัวอย่าง (ค)-(ข) คือ 0.191, 0.284, 0.376, 0.467, และ 0.556 mM ตามลำดับ .....	14
ภาพประกอบ 6 (ก) การสังเคราะห์ GSH-AgNPs (ข) กระบวนการรวมของ AgNPs ที่เกิดจากการเพิ่ม Ni <sup>2+</sup> (ค) การแยกชิ้นส่วน GSH-AgNPs ที่รวบรวม .....	15
ภาพประกอบ 7 แสดงการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง .....	16
ภาพประกอบ 8 แสดงความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนทองที่ดัดแปลงพื้นผิวที่มีต่อไอออนชนิดต่าง ๆ .....	16
ภาพประกอบ 9 แสดงการสังเคราะห์ $\beta$ -CD-4-DPD-AgNPs .....	17
ภาพประกอบ 10 (ก) สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเงินที่ตอบสนองต่อไอออนชนิดต่าง ๆ และ (ข) แสดงสีที่มีการเปลี่ยนแปลง .....	17
ภาพประกอบ 11 สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นโดยการใช้ตัวดัดแปลงชนิดต่าง ๆ เมื่อนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ .....	18

ภาพประกอบ 12 (ก) ภาพแสดงการเกิด Colorimetric และ (ข) การเปลี่ยนแปลงทาง UV-vis สเปกตรัมของ Citrate-AgNPs ที่มีการจับด้วยแอนไอออนที่แตกต่างกัน ( $2.5 \times 10^{-4}$ โมลต่อลิตร) ร่วมกับ $\text{Cu}^{2+}$ (ค) รูปแบบปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้น .....	19
ภาพประกอบ 13 แสดง $\text{Mn}^{2+}$ เหนี่ยวนำให้เกิด 4-MBA-MA-AgNPs เกิดการรวมตัว .....	20
ภาพประกอบ 14 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคนาโนเงิน $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ -AgNPs การกระจายตัวของ โลหะไอออนที่แตกต่างกัน .....	21
ภาพประกอบ 15 สเปกตรัมการกระจายตัวของโลหะไอออนที่แตกต่างกันของ $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ -AgNPs..	22
ภาพประกอบ 16 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคนาโนเงิน CA-AgNPs เมื่อ $\text{Mn}^{2+}$ จะเข้าไปจับกับ CA ที่อยู่บนผิวของ AgNPsเกิดการรวมตัวแล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนสี .....	23
ภาพประกอบ 17 การตรวจจับสีของ $\text{Mn}^{2+}$ โดยใช้ AgNPs ที่สังเคราะห์ .....	24
ภาพประกอบ 18 ภาพลักษณะอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจวัด .....	25
ภาพประกอบ 19 หลักการแผนผังของการตรวจจับ <i>S.salivarius</i> และ <i>S.sanguini</i> พร้อมกันใน น้ำลายด้วยแพลตฟอร์มการตรวจจับโดยใช้สมาร์ทโฟน .....	26
ภาพประกอบ 20 ภาพประกอบของเซ็นเซอร์ที่ทำงานบนสมาร์ทโฟน (ก) แผนผังแผนภาพของ เซ็นเซอร์นี้ (ข) เส้นทางแสงสำหรับการตรวจจับสีและเคมี .....	27
ภาพประกอบ 21 ภาพลักษณะอุปกรณ์ 3 มิติ ที่ใช้ในการตรวจวัด .....	28
ภาพประกอบ 22 ภาพประกอบแผนผังของกลไกการรวมตัวของ $\text{Cr}^{3+}$ ที่เป็นไปได้ของ EDTA-TA-AgNPs.....	29
ภาพประกอบ 23 ภาพประกอบแผนผังการสังเคราะห์ GA-AuNP .....	30
ภาพประกอบ 24 ภาพแสดงตัวอย่างภายในแอปพลิเคชัน .....	31
ภาพประกอบ 25 แสดงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร ของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วย CT, EDTA และ MA.....	38
ภาพประกอบ 26 แสดงผลของ pH 3-10 ในการเลือกจับไอออนของโลหะทรานซิชันของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ .....	40

ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมของ EDTA-CT-MA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  M ที่ pH 10 ..... 40

ภาพประกอบ 28 สเปกตรัมของ EDTA-CT-MA-AgNPs เมื่อทำการไทเทรตด้วย  $Mn^{2+}$  ..... 41

ภาพประกอบ 29 สเปกตรัมของ EDTA-CT-MA-AgNPs เมื่อทำการไทเทรตด้วย  $Mn^{2+}$  ..... 42

ภาพประกอบ 30 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ในการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ถูกเหนี่ยวนำโดย  $Mn^{2+}$  ในสารละลาย ..... 43

ภาพประกอบ 31 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  กับ EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ 620 นาโนเมตร ..... 43

ภาพประกอบ 32 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  กับ ค่าสีแดง (R) ..... 44



## บทที่ 1

### บทนำ

#### ภูมิหลัง

แมงกานีส (Manganese ; Mn) เป็นโลหะทรานซิชันชนิดหนึ่ง que พบได้มากและมีความสำคัญต่อร่างกายมนุษย์ มีหน้าที่เกี่ยวข้องกับการกระตุ้นการทำงานของเอนไซม์กระบวนการสร้างเม็ดเลือดแดง รวมถึงการควบคุมการทำงานของระบบกล้ามเนื้อ ระบบประสาทและสมอง (Mindell, 1985) และ ถ้าหากร่างกายได้รับแมงกานีสในปริมาณที่ไม่เพียงพอจะมีผลทำให้ร่างกายเกิดการต้านทานกลูโคส (Glucose tolerance) ได้ลดน้อยลง กล่าวคือร่างกายจะขาดความสามารถที่จะนำเอาน้ำตาลในเลือดที่มีอยู่มากเกินไปออกจากร่างกายโดยการออกซิเดชัน หรือเอาไปเก็บไว้ที่อื่นได้ (Mindell, 1985) และการที่ร่างกายไม่ได้รับแมงกานีสอย่างเพียงพอยังส่งผลให้เกิดภาวะเคลื่อนไหวไม่ประสานกันคือจะมีอาการเดินเซคล้ายคนเมาสุรา วิงเวียนศีรษะ และมีปัญหาต่อการได้ยิน อีกทั้งยังทำให้เกิดอัมพาต ตาบอด หูหนวก และเกิดอาการชักในเด็กทารก (Jankovic, 2005) ซึ่งการได้รับธาตุแมงกานีสในแต่ละวันส่วนใหญ่จะได้รับจากการบริโภคอาหารที่มีธาตุแมงกานีส เช่น ตับ เนื้อสัตว์ อาหารทะเล และหอยนางรม เป็นต้น รวมถึงน้ำดื่มที่มีการจัดจำหน่ายตามท้องตลาด และยาเสริมแร่ธาตุ ซึ่งมีการกำหนดเกณฑ์มาตรฐานของปริมาณที่จำเป็นที่จะได้รับต่อวันคือ 3.5 มิลลิกรัมต่อวัน ขณะที่ปริมาณเป็นพิษคือมากกว่า 11 มิลลิกรัมต่อวันตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 182) พ.ศ.2541 (กระทรวงสาธารณสุข, 2541)

จากความสำคัญของธาตุแมงกานีสที่กล่าวมาข้างต้น การหาปริมาณของแมงกานีสจึงมีความสำคัญมีวิธีการตรวจวัดต่าง ๆ เช่น เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy ; AAS) (Pourjavid, Arabieh, Yousefi, & Akbari Sehat, 2016) เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) (Wei et al., 2018) เทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (Mass spectrometry ; MS) (Gulfen, Ozdemir, Lin, & Chen, 2018) เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตเมตรี (Fluorescence spectrophotometry) (Petdum et al., 2018) เทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (Capillary electrophoresis ; CE) (Michalke, 2004; Quintana, Klouda, Gondikas, Ochsenkühn-Petropoulou, & Michalke, 2006) เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) (Roushani, Saedi, Hamdi, & Dizajdizi, 2017) เทคนิคต่าง ๆ เหล่านี้มีความไว ความเที่ยงและความแม่นยำสูง แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านั้นเป็นการติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า และต้องอาศัยผู้ทำการวิเคราะห์ที่มีประสบการณ์ มีความชำนาญในการใช้เครื่องมือ มีการเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก อีกทั้งเครื่องมือ

นั้นมีราคาสูง และมีขนาดใหญ่ ทำให้มีขีดจำกัดในการพัฒนาเป็นชุดทดสอบหรือชุดเครื่องมือขนาดเล็กเพื่อนำไปใช้ได้จริงในภาคสนาม

ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิค เซ็นเซอร์ที่เปลี่ยนแปลงสี (Colorimetric sensor) ที่ใช้ในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ที่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีด้วยตาเปล่า ในงานวิจัยของ Hariharan และคณะ ได้มีการสังเคราะห์ลิแกนด์ที่มีการสังเคราะห์จาก Bis(salicylidene)-1,2-cyclohexane -diamine ที่เป็น Schiff base โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันเพื่อเพิ่มความจำเพาะ ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อจับกับ  $Mn^{2+}$  และ  $Fe^{2+}$  จะส่งผลให้มีการเปลี่ยนสีจากใสไม่มีสีเป็นสีส้ม และ เหลือง ตามลำดับและมีการเกิดปรากฏการณ์วาวแสงกับ  $Zn^{2+}$  (Hariharan & Anthony, 2015) และในงานวิจัยของ Raju และคณะ ได้มีการสังเคราะห์ลิแกนด์ขึ้นมาใหม่ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง hydrazine กับ 3,5-dichloro-salicylaldehyde เกิดเป็น Schiff base ligand เหมือนกับงานวิจัยก่อนหน้า เมื่อ Schiff base ligand จับกับ  $Mn^{2+}$  จะเกิดการเปลี่ยนสีจากใสไม่มีสีเป็นเหลือง และเกิดปรากฏการณ์วาวแสงเมื่อจับกับ  $Zn^{2+}$  (Raju, Selva Kumar, Tharakeswar, & Ashok Kumar, 2019) เช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม colorimetric sensor เหล่านี้ มีการสังเคราะห์ยุ่งยากหลายขั้นตอน มีผลผลิตที่ได้ต่ำ และยังใช้ตัวทำละลายที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ที่สำคัญไม่จำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  เพียงตัวเดียว ต่อมาได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์และพัฒนาอนุภาคนาโนโลหะ (Metallic nanoparticles) เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างแพร่หลาย เนื่องจากอนุภาคนาโนโลหะนั้นมีคุณสมบัติทางแสงที่ช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น จากปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance ทำให้อนุภาคนาโนมีสีที่แตกต่างกัน เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดและรูปร่างของอนุภาค (Kajikawa, 2018) อีกทั้งยังสามารถนำอนุภาคนาโนมาดัดแปลงบริเวณพื้นผิวด้วยหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการจับกับไอออนที่สนใจวิเคราะห์ได้ และช่วยเพิ่มความคงตัวให้กับอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ จึงทำให้เป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะและความไวสูง ใช้สภาวะที่ไม่รุนแรงในการสังเคราะห์ สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง มีราคาถูก และตรวจวัดได้ง่าย อนุภาคนาโนที่สนใจในงานวิจัยนี้คือ โดยอนุภาคนาโนเงิน (Silver nanoparticles ; AgNPs) ซึ่งสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มีราคาไม่สูง มีความเสถียรที่มากกว่า จึงทำให้ถูกรบกวนได้ยาก อีกทั้งยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Molar extinction coefficient ;  $\epsilon$ ) สูงกว่าอนุภาคนาโนทอง (AuNPs) ถึง 100 เท่า ต่อมาได้มีงานวิจัยที่ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ตรวจวัดปริมาณแมงกานีส เช่น งานวิจัยของ Zhou และคณะ (Y. Zhou et al., 2012) ได้มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ตัวดัดแปลงพื้นผิวเป็น melamine (MA) และ 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) ในงานวิจัยของ Gao และคณะ (Gao et al.,

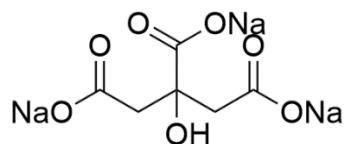


2013) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ตัวดัดแปลงพื้นผิวเป็น tripolyphosphate ได้เป็น  $P_3O_{10}^{5-}$ -AgNPs ในงานวิจัยของ Qi และคณะ (Qi, Qu, Wang, Zhang, & Shi, 2017) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยการดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้ Cysteic acid (CA) เป็นลิแกนด์ให้เป็น CA-AgNPs ในงานวิจัยของ wei และคณะ (Wei et al., 2018) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ตัวดัดแปลงพื้นผิวเป็น NTTTA-acid ได้เป็น NTTTA-AgNPs และในงานวิจัยของ Najeeb และคณะ (Najeeb et al., 2018) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ isonicotinic acid hydrazide (INAH) เป็นยาปฏิชีวนะรักษาวัณโรค โดยทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ และมี sodium dodecyl sulfate (SDS) เป็น stabilizing agent

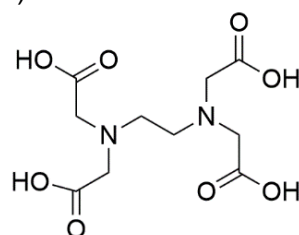
ปัจจุบันได้มีการนำเอาสมาร์ทโฟนมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด analyzed เพื่อให้การตรวจวัดทำได้ง่ายและพกพาสะดวก สามารถนำไปใช้ในภาคสนามได้ เนื่องจากมีการใช้ สมาร์ทโฟน อย่างแพร่หลาย โดยใช้แอปพลิเคชัน PhotoMetrix ในการตรวจวัด ซึ่งการทำงานของแอปพลิเคชันทำให้ได้ข้อมูลของภาพถ่ายเป็นค่า RGB (สีแดง (R), สีเขียว (G) และ สีน้ำเงิน (B)) นอกจากนี้ค่า RGB ยังสามารถนำไปคำนวณเพื่อที่จะใช้หาปริมาณของสารโดยอาศัยความสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างง่าย ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของสีและความเข้มชั้นของ analyze เช่นในงานวิจัยของ Sangsin, Srivilai, & Tongraung, 2021) ได้มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ในการตรวจวัด  $Cr^{3+}$  โดยได้มีการใช้งานแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ในการตรวจวัด

จากงานวิจัยที่ใช้อนุภาคนาโนเงินในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ที่ได้กล่าวมาแล้ว มักมีการดัดแปลงพื้นผิวด้วย 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) Melamine (MA) Cysteic acid (CA) NTTTA-acid Isonicotinic acid hydrazide (INAH) และ  $P_3O_{10}^{5-}$  ที่มี N donor และ O donor ที่มีความจำเพาะกับ  $Mn^{2+}$  ยิ่งไปกว่านั้นยังไม่มียานวิจัยใดเลยที่มีการประยุกต์ใช้กับสมาร์ทโฟนในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้ Sodium citrate (CT) Ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) และ Melamine (MA) (โครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบ 1) ซึ่งสารเหล่านี้เป็นสารที่อยู่ในกลุ่ม Chelating ligand ที่มี N donor และ O donor คล้ายกับตัวดัดแปลงพื้นผิวของงานวิจัยที่ผ่านมา โดยคาดหวังว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้จะมีความจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  และมีเปลี่ยนแปลงสีที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าสามารถประยุกต์ใช้กับสมาร์ทโฟนในการตรวจวัดปริมาณของ  $Mn^{2+}$  นำไปใช้จริงในภาคสนามได้

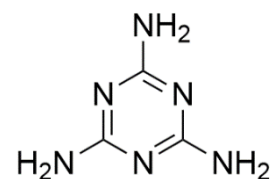
(ก.)



(ข.)



(ค.)



ภาพประกอบ 1 โครงสร้างของ (ก.) Sodium citrate (CT) (ข.) Ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) และ (ค.) Melamine (MA)

### ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วย CT, EDTA และ MA
2. เพื่อศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะระหว่าง  $Mn^{2+}$  กับอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและสมาร์ทโฟน
3. เพื่อศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นสำหรับการตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำดื่ม โดยใช้สมาร์ทโฟน

### ความสำคัญของงานวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วยวิธีการที่ง่าย รวดเร็วและได้อนุภาคนาโนเงินที่มีความเสถียร
2. ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับไอออนบวกชนิดต่างๆ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับไอออนบวกที่เลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
3. สามารถใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวที่สังเคราะห์ขึ้น เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี สำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำ

### ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วย CT, EDTA และ MA ได้ เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs
- 2.ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการจับกับไอออนบวกชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 3.ศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10 กับ  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 4.ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ  $Mn^{2+}$  กับอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10 โดยใช้สมาร์ทโฟน
- 5.ศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี สำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำดื่ม ที่ pH10 โดยใช้สมาร์ทโฟน

### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วย CT, EDTA และ MA ได้ เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs
- 2.ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 3.ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 4.ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 5.ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยการใช้สมาร์ทโฟน
- 6.ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ  $Mn^{2+}$  กับ อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH10 โดยสมาร์ทโฟน
- 7.ศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี สำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำที่ pH10 โดยใช้สมาร์ทโฟน

## บทที่ 2

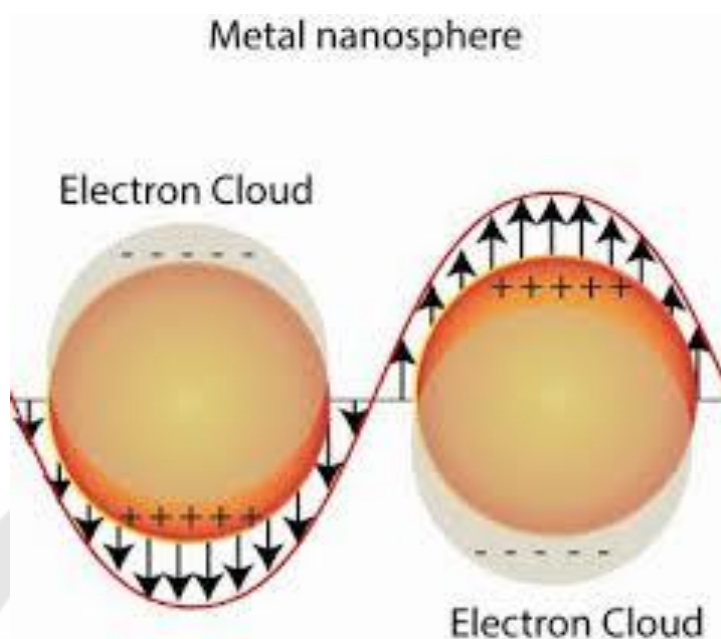
### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและได้นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

- 1.อนุภาคนาโน
- 2.การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน
- 3.ความสำคัญของแมงกานีส
- 4.งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### อนุภาคนาโน

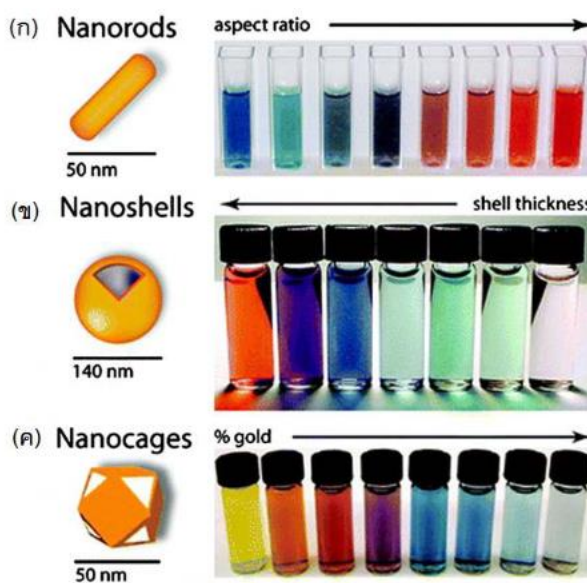
อนุภาคนาโน คือ อนุภาคของอะตอมหรือโมเลกุลที่มีขนาดในหนึ่งมิติอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร อาจเทียบเท่าขนาดของ DNA ในร่างกายมนุษย์ซึ่งมีความสำคัญ ในด้านต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นทางด้านเภสัชศาสตร์ ด้านโภชนศาสตร์ รวมไปถึงฟิสิกส์อะตอม และอื่น ๆ (Heera & Shanmugam, 2015) เนื่องจากอนุภาคนาโนนั้นมีขนาดเล็กมาก ทำให้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง (High surface-to-volume ratio) ทำให้มีการสังเคราะห์ปรับเปลี่ยนดัดแปลงพื้นที่ผิวของอนุภาคได้ง่ายและมีคุณสมบัติทางแสงที่สำคัญ เรียกว่า เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonances ; SPR) กล่าวคือ เป็นปรากฏการณ์เชิงแสงที่จะเกิดขึ้นเมื่อมีแสงจากภายนอกส่องผ่านมาที่วัตถุที่มีขนาดเล็กมาก ทำให้เกิดอันตรกิริยาของคลื่น แม่เหล็กไฟฟ้ากับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าของอนุภาคจะทำให้อนุภาคนั้น ๆ เกิดการสั่นโดยรวม (Collective oscillation) หากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีความยาวคลื่นเดียวกับความยาวคลื่นที่อิเล็กตรอนสั่นจะทำให้ เกิดการกำทอน (Resonance) ดังภาพประกอบ 2 ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาได้สอง แบบคือ การกระเจิงแสง (Scattering) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ เมื่อมีแสงจากภายนอกมาตกกระทบบนพื้นผิวแสงจะสะท้อนออกไปด้วยความยาวคลื่นเท่าเดิมในทุกทิศทาง และการดูดกลืนแสง (Absorption) ซึ่งเกิดจากการที่โฟตอนบางส่วนนั้นถูกดูดกลืนเปลี่ยนเป็นพลังงานการสั่นของอนุภาค ทั้งสองอันตรกิริยานี้จะทำให้อนุภาคนาโนมีสีเกิดขึ้นในช่วงของความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ซึ่งลักษณะการเกิด SPR นั้นขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค รูปร่างของอนุภาครวมไปถึงองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคอีกด้วย ยกตัวอย่าง เช่น สารละลายอนุภาคนาโนทอง รูปร่างทรงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 นาโนเมตร จะมีความสามารถดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร ทำให้สารละลายเป็นสีแดงทับทิม เป็นต้น (Chompoosor, 2013)



ภาพประกอบ 2 การเกิดปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance โดยแสดงการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระในแถบเหนี่ยวนำระหว่างรอยต่อของอนุภาค

ที่มา : Chompoosor, a. (2013). Gold Nanostructures: Synthesis and Applications for Cancer Therapy. *KKU Science Journal*, 41(4), 859-872.

อีกหนึ่งคุณสมบัติของอนุภาคนาโนที่สำคัญนั้น คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Extinction coefficients) ของอนุภาคนาโนจะมีค่าสูงกว่า เมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ทั่วไป จึงทำให้นิยมนำอนุภาคนาโนมาใช้ในงานวิเคราะห์โดยใช้การตรวจวัดทางแสงที่มีประสิทธิภาพ (Wei, 2018) อนุภาคนาโนโลหะเป็นอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นมาจากสารตั้งต้นที่เป็นโลหะซึ่งนอกจากจะมี คุณสมบัติทางแสงดังที่กล่าวมาข้างต้นแล้วการใช้อนุภาคที่เป็นโลหะในขนาดระดับนาโน เช่น ทองแดง ทอง หรือเงินนั้น ยังมีข้อดีในแง่ของอนุภาคนาโนเหล่านี้จะมี ช่วงในการดูดกลืนแสงช่วงกว้างซึ่งอยู่ในย่านความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible zone) ทำให้ง่ายต่อการติดตาม สัญญาณที่เปลี่ยนแปลงไป อีกทั้งการสังเคราะห์นั้นสามารถทำได้ไม่ยากสามารถสังเคราะห์ให้ได้ ขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่หลากหลาย ทำให้สีของสารละลายของอนุภาคนาโนนั้นเปลี่ยนไปได้หลากหลายเช่นกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 3 (Sajed, Arefi, Kolahdouz, & Sadeghi, 2019)



ภาพประกอบ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาคนาโนทอง (AuNPs) เมื่อขนาดและรูปร่างของนาโนที่เปลี่ยนไป

ที่มา :Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931.

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาเกี่ยวกับอนุภาคนาโนเงิน ซึ่งเป็นการนำนาโนเทคโนโลยี มาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์เงินหรือซิลเวอร์ (Silver) ให้มีขนาดเล็กไม่เกิน 100 นาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กมากจึงทำให้มีปริมาณพื้นที่ผิวสูง สามารถนำมาปรับเปลี่ยนด้วยลิแกนด์ (Ligand) ชนิดต่าง ๆ ได้ง่ายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการจับสารเป้าหมายได้อย่างจำเพาะเจาะจงมากขึ้น นอกจากนี้การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินสามารถทำได้ง่ายใช้สารเคมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง อีกทั้งอนุภาคนาโนเงินยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูงกว่าอนุภาคนาโนทองถึง 100 เท่าอีกด้วย (Wei et al., 2018)

### การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน

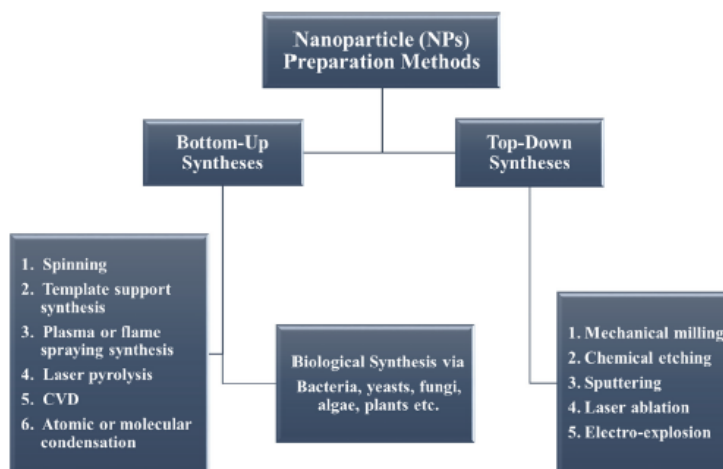
ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้นส่วนใหญ่แล้วมักนิยมใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบของเงิน เช่น ซิลเวอร์เพอร์คลอเรต (Silver perchlorate ;  $\text{AgClO}_4$ ) หรือซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate ;  $\text{AgNO}_3$ ) เป็นต้น ซึ่งวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้นมีด้วยกัน 3 วิธีคือ

**วิธีทางกายภาพ (Physical method)** เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมเนื่องจากอนุภาคเงินนาโนที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีความบริสุทธิ์สูง จึงที่จะสามารถควบคุมขนาดรูปร่างและปริมาณของอนุภาคเงินนาโนได้ง่าย แต่เครื่องมือที่ใช้มักจะมีราคาแพง การสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางกายภาพโดยทั่วไปจะใช้วิธีการระเหยและควบแน่น (Evaporation–condensation) โดยการใช้เตาเผาแบบหลอดแก้ว (Tube furnace) ที่ความดันบรรยากาศและอีกหนึ่งวิธีที่นิยมใช้ในสังเคราะห์อนุภาคเงินนาโนคือวิธีการยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation) ซึ่งจะสามารถควบคุมขนาดและรูปร่างได้ง่ายด้วยการควบคุมปัจจัยต่าง ๆ เช่นความยาวคลื่นของเลเซอร์ความเข้มของแสงเลเซอร์และเวลาในการยิงเลเซอร์ เป็นต้น

**วิธีทางเคมี (Chemical method)** เป็นการสังเคราะห์ โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันซึ่งจัดว่าเป็นวิธีการสังเคราะห์พื้นฐานเป็นกระบวนการแบบขั้นตอนเดียวโดย ใช้สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ เช่น Sodium citrate Sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) Polyol process N,N-dimethylformamide (DMF) Hydrazine และ Ascorbic acid เพื่อทำการรีดิวซ์ไอออนของเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) เปลี่ยนเป็นอะตอมของเงิน ( $\text{Ag}^0$ ) โดยอาศัยพลังงานภายนอกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พลังงานความร้อน พลังงานแสงหรือคลื่นไมโครเวฟ เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถเติมสารเพิ่มความคงตัว (Stabilizing agent) ลงไปในปฏิกิริยาได้ เพื่อให้อนุภาคนาโนเงินที่เกิดขึ้นนั้นมีเสถียรภาพมากขึ้นทำให้วิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่เป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งในสถานะสารละลายที่เป็นกรด เบส หรือ กลาง อีกทั้งยังสามารถ สังเคราะห์ ได้รวดเร็วในสถานะที่ไม่รุนแรง และควบคุมได้ง่ายได้อนุภาคนาโนเงินที่มีขนาดเล็กแพร่กระจายในตัวทำละลายได้อย่างสม่ำเสมออีกด้วย

**วิธีทางชีวภาพ หรือ การสังเคราะห์แบบเคมีสะอาด (Green synthesis, Bio- base method)** เป็นวิธีการที่เริ่มเป็นที่นิยมในหลายกลุ่มงานวิจัย เนื่องมาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางกายภาพนั้น ให้ผลผลิตอนุภาคนาโนที่มีปริมาณน้อยในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีนั้น จะต้องใช้พลังงานสูงและใช้สารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมดังนั้นในวิธีการสังเคราะห์แบบเคมีสะอาด ไม่ใช้สารเคมีที่เป็นพิษทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น การอาศัยเอนไซม์จากเชื้อจุลินทรีย์ หรือการใช้สารสกัดจากพืชเป็นตัวรีดิวซ์ และเป็นสารเพิ่มความคงตัว เป็นต้น (Beyene, Werkneh, Bezabh, & Ambaye, 2017)

นอกจากนี้วิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโนยังสามารถแยกประเภทการสังเคราะห์ออกมาได้คร่าวๆ คือ Bottom-up approach และ Top-down approach (Wang & Xia, 2004) ซึ่งวิธีการเหล่านี้แบ่งออกเป็นคลาสย่อยต่าง ๆ เพิ่มเติมดังที่แสดงในภาพประกอบที่ 4 (Iravani, 2011)



ภาพประกอบ 4 แผนภาพการจำแนกวิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโน

ที่มา :Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13, 2638-2650.

### 1. Bottom-up approach

คือการนำโครงสร้างหรือผลิตภัณฑ์ของการนำอะตอมหรือโมเลกุลมาจัดเรียงให้เป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ตามรูปแบบที่ต้องการ ซึ่งเป็นวิธีที่คล้ายกับการสังเคราะห์สารในธรรมชาติ เช่น การสังเคราะห์โปรตีน โดยกรดอะมิโนแต่ละตัวเชื่อมต่อกันแบบพอลิเมอร์จนกระทั่งได้เป็นโปรตีน การที่ Mogilevsky และคณะ ได้มีสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  anatase NPs ด้วยเทคนิคกราฟีน (Mogilevsky et al., 2014) อนุภาคนาโนเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นสารคอลลอยด์ที่ดี จึงสามารถใช้เทคนิค bottom-up approach ในการสังเคราะห์บิสมัทอะซีเตต โดยการต้มกับเอทิลีนไกลคอล ในขณะที่บิสมัทถูกต้มจนเหลวเอทิลีนไกลคอล จะถูกผสมเข้าไปทำให้เกิดเป็นอนุภาคนาโน ซึ่งขนาดของอนุภาคนาโน จะมีขนาดตั้งแต่ 100 นาโนเมตร ถึง 500 นาโนเมตร (Wang & Xia, 2004) ซึ่งวิธีนี้มักจะใช้กับสารที่อยู่ในรูปของเหลวหรือโมเลกุลที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าระดับนาโนเมตร เป็นส่วนใหญ่

### 2. Top-down approach

วิธีนี้เป็นการใช้อุปกรณ์ตัด แบ่ง แยก เจาะ ย่อยหรือบดให้ของที่มีขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กจนได้โครงสร้างวัสดุระดับนาโนเมตร ตัวอย่างของเทคโนโลยีแบบบนลงล่าง เช่น โฟโตลิโทกราฟี (Photo lithography) เป็นเทคโนโลยีที่ใช้ในการสร้างวงจรมicroอิเล็กทรอนิกส์เช่นผลิต



ชิปคอมพิวเตอรืรวมถึงการแกะสลักเพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างในระดับนาโนเมตรบนวงจรรีเอ็กทรอนิกส์ งานวิจัยชิ้นหนึ่งเปิดเผยว่าในการสังเคราะห์สารอนุภาคนาโน สามารถใช้วิธีการง่ายๆของเทคนิค top-down โดยมีการใช้พลังงานแสงสูง ในการสังเคราะห์  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NPs}$  ผ่านการใช้เทคนิค top-down laser fragmentation การฉายรังสีเลเซอร์จะมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ที่สม่ำเสมอ (Yue Zhou, Dong, Han, Yang, & Du, 2016)จะได้ขนาดเฉลี่ยของ  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NPs}$  อยู่ในช่วง  $5.8 \pm 1.1$  นาโนเมตร

### ความสำคัญของแมงกานีส

แมงกานีส (Manganese ; Mn) มวลอะตอมมีค่าเท่ากับ 54.938 กรัมต่อโมล ความหนาแน่นเท่ากับ 7.21 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีเลขอะตอมเท่ากับ 25 มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 1246 องศาเซลเซียส แมงกานีสเป็นโลหะทรานซิชันชนิดหนึ่งมักอยู่ในรูป  $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Mn}^{3+}$  และ  $\text{Mn}^{7+}$  สามารถพบได้มนุษย์และสิ่งมีชีวิตชนิดอื่น ๆ และแมงกานีสมีความสำคัญต่อองค์ประกอบในร่างกายมนุษย์ เนื่องจากเป็นแร่ธาตุจำเป็นสำหรับมนุษย์ที่มีระดับความปลอดภัยค่อนข้างต่ำ โดยที่ปริมาณที่จำเป็นคือ 3.5 มิลลิกรัมต่อวัน ขณะที่ปริมาณเป็นพิษคือมากกว่า 11 มิลลิกรัมต่อวัน แมงกานีสทำหน้าที่เกี่ยวข้องกับ การกระตุ้นการทำงานของเอนไซม์ เช่น superoxide dismutase (SOD) pyruvate carboxylase (PC) phosphoenolpyruvate carboxykinase (PEPCK) glycosyltransferases, arginase และ glutamine synthetase ในสมอง ซึ่ง SOD มีบทบาทสำคัญในการต้านอนุมูลอิสระ PC เป็นเอนไซม์ในกระบวนการสลายกลูโคสให้เป็นพลังงาน PEPCK เป็นเอนไซม์ที่สร้างกลูโคสจากสารอาหารอื่นที่ไม่ใช่คาร์โบไฮเดรต glycosyltransferases เป็นกลุ่มเอนไซม์ที่สร้าง glycosaminoglycans proteoglycans ที่ช่วยเพิ่มความชุ่มชื้นและความยืดหยุ่นให้กระดูก กระดูกอ่อน เอ็น ผิวหนัง และหลอดเลือด Arginase เป็นเอนไซม์สำคัญในวัฏจักรยูเรียที่ช่วยดับกำจัดสารพิษและ glutamine synthetase เป็นเอนไซม์ที่กำจัดกลูตาเมตซึ่งเป็นสารพิษในสมอง (Mindell, 1985)จึงทำให้ในปัจจุบันได้มีการรับประทานอาหารชนิดต่าง ๆ ที่มีแร่ธาตุ เพื่อที่จะเสริมปริมาณแร่ธาตุที่ขาดหายไปจนทำให้เกิดโรค และในปัจจุบันยังได้มีอาหารเสริมมากมาย ที่ช่วยเพิ่มปริมาณแร่ธาตุต่าง ๆ ในร่างกายเพื่อแก้ปัญหาสำหรับคนที่ขาดแร่ธาตุในร่างกายได้ไวกว่าการรับประทานอาหารแบบปกติ แต่ถ้าหากร่างกายได้รับแมงกานีสมากเกินไป จะทำให้ธาตุเหล็กที่ถูกเก็บไว้ในร่างกายลดลง และมีการใช้ธาตุเหล็กลดน้อยลงด้วย ผู้ที่เสี่ยงต่อการได้รับแมงกานีสสูงเกินไปก็คือคนงานในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งจะทำให้เกิดเป็นพิษต่อร่างกายได้ โดยจะมีอาการคือ ไม่มีเรี่ยวแรง เคลื่อนไหวร่างกายได้อย่างยากลำบาก ซึ่งมีผลจากมีระดับ

แมงกานีสในเนื้อเยื่อมีปริมาณสูง ดังนั้นในกลุ่มเสี่ยงจึงควรระมัดระวังตัวเองให้มากขึ้น และนอกจากนี้หากร่างกายขาดแมงกานีสจะมีผลให้ร่างกายต้านทานกลูโคส (Glucose Tolerance) ได้ลดน้อยลงกล่าวคือ ร่างกายจะขาดความสามารถที่จะนำเอาน้ำตาลในเลือดที่มีอยู่มากเกินไปออกไป โดยการออกซิเดชัน หรือเอาไปเก็บไว้ที่อื่นได้ นอกจากนี้การที่ร่างกายไม่ได้รับแมงกานีสอย่างเพียงพอยังส่งผลให้เกิดภาวะเคลื่อนไหวไม่ประสานกันคือจะมีอาการเดินเซ คล้ายคนเมา เหล้าวิงเวียนศีรษะ และมีปัญหาต่อการได้ยิน อีกทั้งยังทำให้เกิดอัมพาต ตาบอด หูหนวก และชักในเด็กทารก (Jankovic, 2005) ในปัจจุบันจึงได้มีการกำหนดปริมาณของแมงกานีสในอาหาร ยา และน้ำ (กระทรวงสาธารณสุข, 2543 ; สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา, 2548) เพื่อให้มนุษย์ได้รับปริมาณแมงกานีสที่เพียงพอต่อแต่ละวัยและแต่ละวัน เพื่อให้ได้ปริมาณที่เหมาะสมและไม่ทำให้เกิดพิษต่อร่างกาย

ตาราง 1 ปริมาณแมงกานีสที่พอเพียงต่อวัน (Adequate intake) สำหรับคนไทยในแต่ละวัย

ปริมาณแมงกานีสที่พอเพียงต่อวัน (AI) สำหรับคนไทยในแต่ละวัย			
เพศ	อายุ	ปริมาณ	หน่วย
ทารก	6-11 เดือน	0.6	มิลลิกรัม/วัน
เด็ก	1-3 ปี	1.2	มิลลิกรัม/วัน
	4-8 ปี	1.5	มิลลิกรัม/วัน
วัยรุ่นชาย	9-12 ปี	1.9	มิลลิกรัม/วัน
	13-18 ปี	2.2	มิลลิกรัม/วัน
วัยรุ่นหญิง	9-18 ปี	1.6	มิลลิกรัม/วัน
ผู้ใหญ่ผู้ชาย	19 – $\geq$ 71 ปี	2.3	มิลลิกรัม/วัน
ผู้ใหญ่ผู้หญิง	19 – $\geq$ 71 ปี	1.8	มิลลิกรัม/วัน
ผู้หญิงตั้งครรภ์	ควรได้รับเพิ่มอีก	0.2	มิลลิกรัม/วัน
ผู้หญิงให้นมบุตร	ควรได้รับเพิ่มอีก	0.8	มิลลิกรัม/วัน

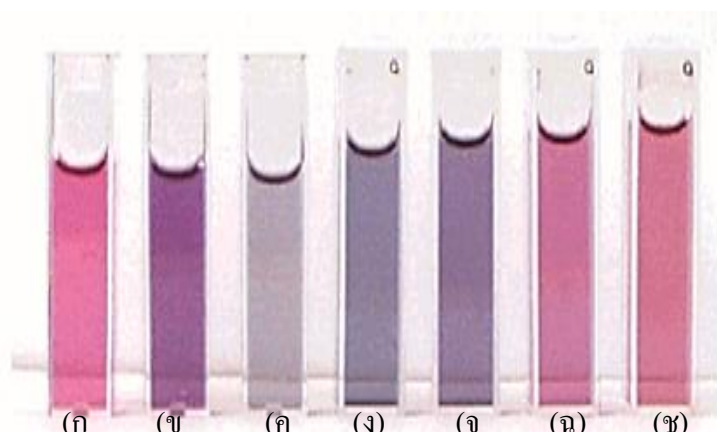
ที่มา:Health, A. (2017). แมงกานีส คือ ( Manganese ) อะไรมีหน้าที่สำคัญและประโยชน์อย่างไร. <https://amprohealth.com/nutrition/manganese/>

นอกจากผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์แล้ว ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย เพราะโดยทั่วไปแมงกานีสในแหล่งน้ำใต้ดินจะอยู่ในรูปของแมงกานีสไบคาร์บอเนต ( $Mn(HCO_3)_2$ ) ซึ่งละลายน้ำแต่จะปรากฏอยู่สองรูปแบบคือ แมงกานีส ( $Mn^{2+}$ ) และแมงกานีส ( $Mn^{3+}$ ) เมื่อสัมผัสกับอากาศหรือออกซิเจนจะถูกเปลี่ยนสภาพเป็นแมงกานีส ( $Mn^{4+}$ ) ซึ่งไม่ละลายน้ำและตกตะกอนเป็นสีน้ำตาลดำ นอกจากนี้ปริมาณของ  $Mn^{2+}$  ที่มากเกินไปยังสามารถทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับระบบท่อส่งน้ำได้เนื่องจากการทำให้การเจริญเติบโตของ ion-oxidizing bacteria เป็นไปอย่างรวดเร็วจึงเป็นสาเหตุทำให้น้ำดื่มมีรสและกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ ดังนั้นปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในแหล่งน้ำจึงสามารถเป็นตัวควบคุมการถ่ายโอนความเป็นพิษของโลหะหนักอื่นที่มีอยู่ในระบบนิเวศได้ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกำหนดเกณฑ์ปริมาณแมงกานีสในแหล่งน้ำแร่ธรรมชาติ คือ 2 มิลลิกรัมต่อลิตร เพื่อไม่ให้เป็นอันตรายต่อผู้บริโภคโดยตามประกาศกระทรวง สาธารณสุข (ฉบับที่ 256) พ.ศ. 2545 (กระทรวงสาธารณสุข, 2543) และได้มีการกำหนดเกณฑ์มาตรฐานของปริมาณที่จำเป็นที่จะได้รับต่อวันคือ 3.5 มิลลิกรัมต่อวัน ขณะที่ปริมาณเป็นพิษคือมากกว่า 11 มิลลิกรัมต่อวันตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ 182) พ.ศ.2541(กระทรวงสาธารณสุข, 2541)

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### งานวิจัยที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุโลหะหนักโดยใช้ออนุภาคนาโน

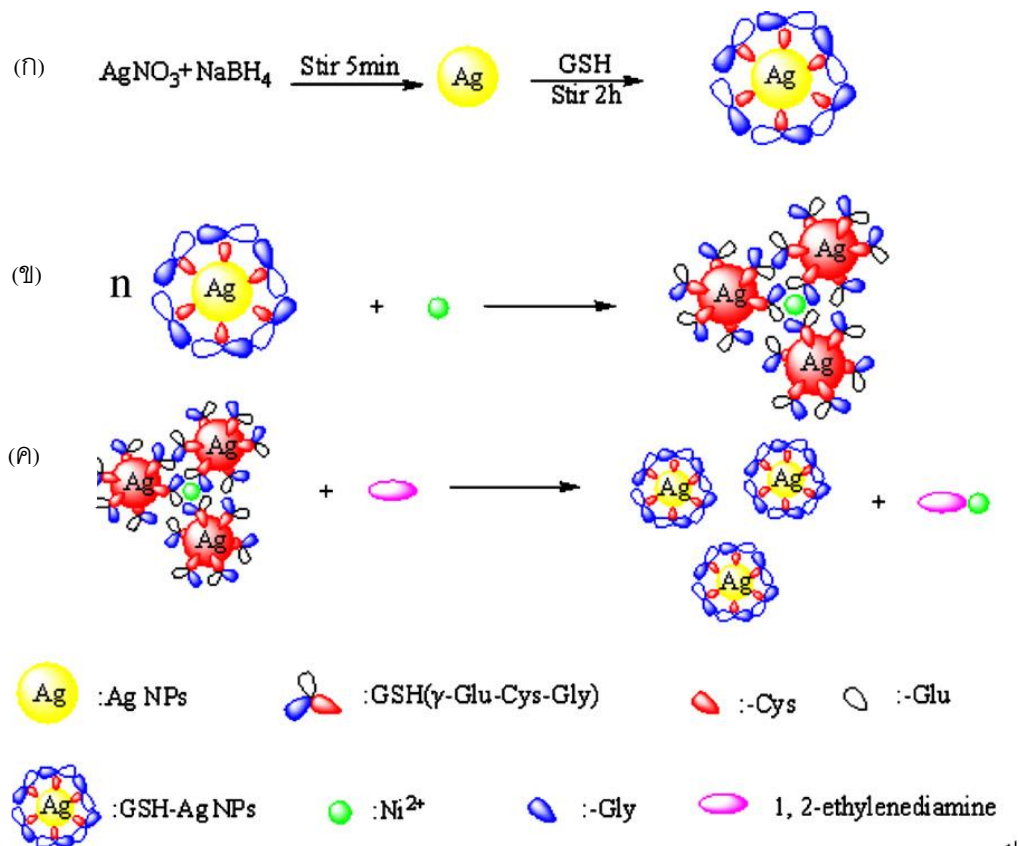
ในปี ค.ศ. 2001 Kim และคณะ (Kim, Johnson, & Hupp, 2001) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง (Gold nanoparticles ; AuNPs) มีการดัดแปลงพื้นผิวด้วย 11-mercaptopundecanoic acid (MUA), 1.0% poly(vinyl alcohol)(PVA) ผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนทองที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถตรวจวัด  $Pb^{2+}$  ได้โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากสารละลายสีแดงเป็น สารละลายสีน้ำเงิน มีค่าขีดจำกัดที่ต่ำที่สุดที่ตรวจได้เท่ากับ 2.4 นาโนโมลต่อลิตร และมีการเปลี่ยนแปลงด้วยการเติมสารละลาย  $Pb^{2+}$ , EDTA ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จึงทำให้สารละลายอนุภาคนาโนทองมีความจำเพาะเจาะจงกับ  $Pb^{2+}$  ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 แสดงเปลี่ยนแปลงสีของ (ก) Au-MUA, (ข) Au-MUA/  $Pb^{2+}$ , และ (ค)-(ข) Au-MUA/  $Pb^{2+}$  และเพิ่มปริมาณของ EDTA ความเข้มข้นของ  $Pb^{2+}$  ในตัวอย่าง (ข) 0.67 mM; ความเข้มข้นของ EDTA ในตัวอย่าง (ค)-(ข) คือ 0.191, 0.284, 0.376, 0.467, และ 0.556 mM ตามลำดับ

ที่มา: Kim, Y., Johnson, R. C., & Hupp, J. T. (2001). Gold Nanoparticle-Based Sensing of "Spectroscopically Silent" Heavy Metal Ions. *Nano Letters*, 1(4), 165-167.

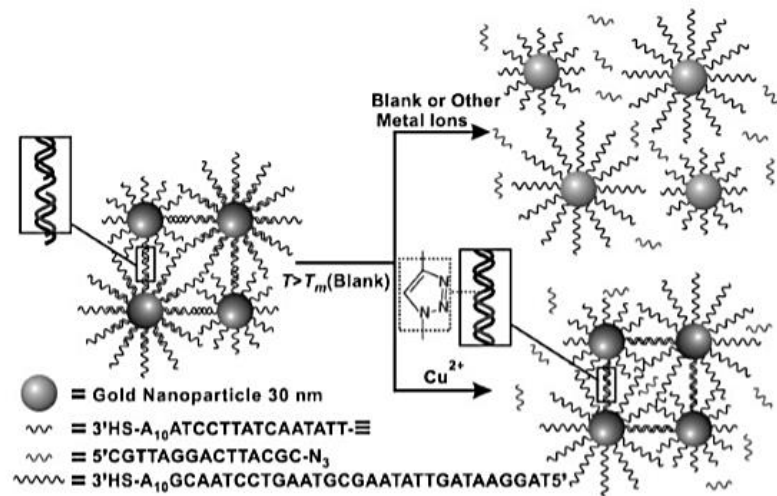
ในปี ค.ศ. 2009 Li และคณะ (H. Li, Cui, & Han, 2009) ได้มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ตัว glutathione เป็น stabilizing agent จะได้เป็น GSH-AgNPs เมื่อนำไปจับกับ  $Ni^{2+}$  จะพบว่าสารละลาย GSH-AgNPs จะมีการเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองเป็นสารละลายสีส้มเข้ม และมีค่าขีดจำกัดที่ต่ำสุดของการตรวจได้เท่ากับ  $7.5 \times 10^{-5}$  ไมโครโมลต่อลิตร และนอกจากนี้ยังเกิดปรากฏการณ์ที่น่าสนใจคือ 1,2-ethylenediamine นั้นสามารถทำให้อนุภาคนาโนที่รวมกันเกิดการแยกตัวออกมาใหม่ได้และเป็นไปได้ว่าเกิดจากกลไกการตอบสนองของ GSH-AgNPs ที่มีการรวมตัวกับ 1,2-ethylenediamine



ภาพประกอบ 6 (ก) การสังเคราะห์ GSH-AgNPs (ข) กระบวนการรวมของ AgNPs ที่เกิดจากการเพิ่ม Ni<sup>2+</sup> (ค) การแยกชิ้นส่วน GSH-AgNPs ที่รวบรวม

ที่ มา : Li, H., et al. (2009). "Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni<sup>2+</sup> ion." *Sensors and Actuators B: Chemical* 143(1): 87-92.

ในปี ค.ศ. 2010 Xu และคณะ (Xu, Daniel, Wei, & Mirkin, 2010) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง 2 ตัวเชื่อมกันโดยอนุภาคนาโนทองตัวที่ 1 ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 3'-propylthiol-terminated 40-mer oligonucleotides และตัวที่ 2 ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 3'-propylthiolated และ 5'-alkylated 25-mer oligonucleotides จากนั้นจัดรูปเป็น polymeric networks ดังภาพประกอบ 7 เมื่ออนุภาคนาโนทองไปทดสอบหาความจำเพาะเจาะจงกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ พบว่าอนุภาคนาโนทองที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นสามารถตรวจวัด Cu<sup>2+</sup> ได้โดยเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายดังภาพประกอบ 8 จึงสามารถนำไปตรวจวัดปริมาณของ Cu<sup>2+</sup> ได้โดยมีค่าขีดจำกัดที่ต่ำสุดที่ตรวจวัดได้คือ 20 ไมโครโมลต่อลิตร มีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ระหว่างความเข้มข้น 20 ถึง 100 ไมโครโมลต่อลิตร



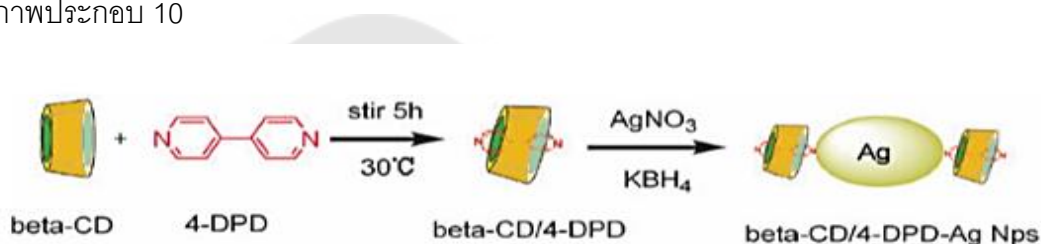
ภาพประกอบ 7 แสดงการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง



ภาพประกอบ 8 แสดงความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนทองที่ดัดแปลงพื้นผิวที่มีต่อไอออนชนิดต่าง ๆ

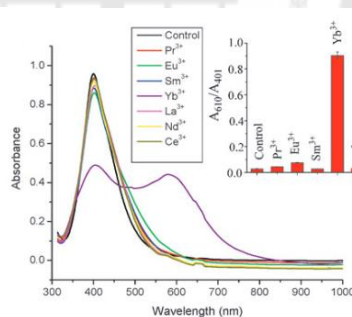
ที่มา: Xu, X., Daniel, W. L., Wei, W., & Mirkin, C. A. (2010). Colorimetric Cu<sup>2+</sup> detection using DNA-modified gold-nanoparticle aggregates as probes and click chemistry. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 6(5), 623-626.

ในปี ค.ศ. 2009 Han และคณะ (Han, Zhang, & Li, 2009) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 4,4'-dipyridine (4-DPD) และ cyclodextrins (CDs) เป็น  $\beta$ -CD-4-DPD-AgNPs ดังภาพประกอบ 9 เพื่อใช้ในการตรวจวัด  $\text{Yb}^{3+}$  ผลการวิจัยพบว่า อนุภาค AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถตรวจวัดกับธาตุที่หายาก เช่น  $\text{La}^{3+}$   $\text{Ce}^{3+}$   $\text{Yb}^{3+}$   $\text{Pr}^{3+}$   $\text{Eu}^{3+}$  และ  $\text{Sm}^{3+}$  เป็นต้น ซึ่งตรวจวัดกับ  $\text{Yb}^{3+}$  ได้อย่างจำเพาะเจาะจง ซึ่งสามารถตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า โดยเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเป็นสารละลายสีแดงมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้เท่ากับ  $2 \times 10^{-7}$  โมลต่อลิตรช่วงความเป็นเส้นตรง  $1 \times 10^{-6}$  ถึง  $2 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ดังภาพประกอบ 10

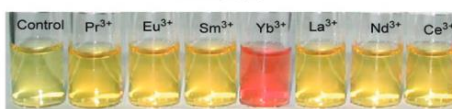


ภาพประกอบ 9 แสดงการสังเคราะห์  $\beta$ -CD-4-DPD-AgNPs

(ก)



(ข)



ภาพประกอบ 10 (ก) สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเงินที่ตอบสนองต่อไอออนชนิดต่าง ๆ และ (ข) แสดงสีที่มีการเปลี่ยนแปลง

ที่ ม า : Han, C., Zhang, L., & Li, H. (2009). Highly selective and sensitive colorimetric probes for  $\text{Yb}^{3+}$  ions based on supramolecular aggregates assembled from  $\beta$ -cyclodextrin-4,4'-dipyridine inclusion complex modified silver nanoparticles. *Chemical Communications*(24), 3545-3547.

ในปี ค.ศ. 2014 Kumar และคณะ (Kumar & Anthony, 2014) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ N-(2-hydroxybenzyl)-valine (VP) และ N-(2-hydroxybenzyl)-isoleucine (ILP) ได้เป็น VP-AgNPs และ ILP-AgNPs ที่มีความจำเพาะต่อ  $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ตามลำดับ โดยที่สารละลายมีการเปลี่ยนสีจากสีเหลือง เป็นสีส้มเข้มและสีส้มอ่อนตามลำดับ จากนั้น Kumar ได้มีการนำ ILP-AgNPs ไปสังเคราะห์กับตัว EDTA ซึ่งเป็นตัว co-stabilizing agent พบว่าอนุภาคนาโน ILP-AgNPs-EDTA นั้นสามารถจับ  $\text{Cd}^{2+}$  ได้อย่างจำเพาะเจาะจง สารละลายจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองไปเป็นสีน้ำเงินดังภาพประกอบ 11 จึงสามารถนำไปใช้ ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{Cd}^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำเสียได้



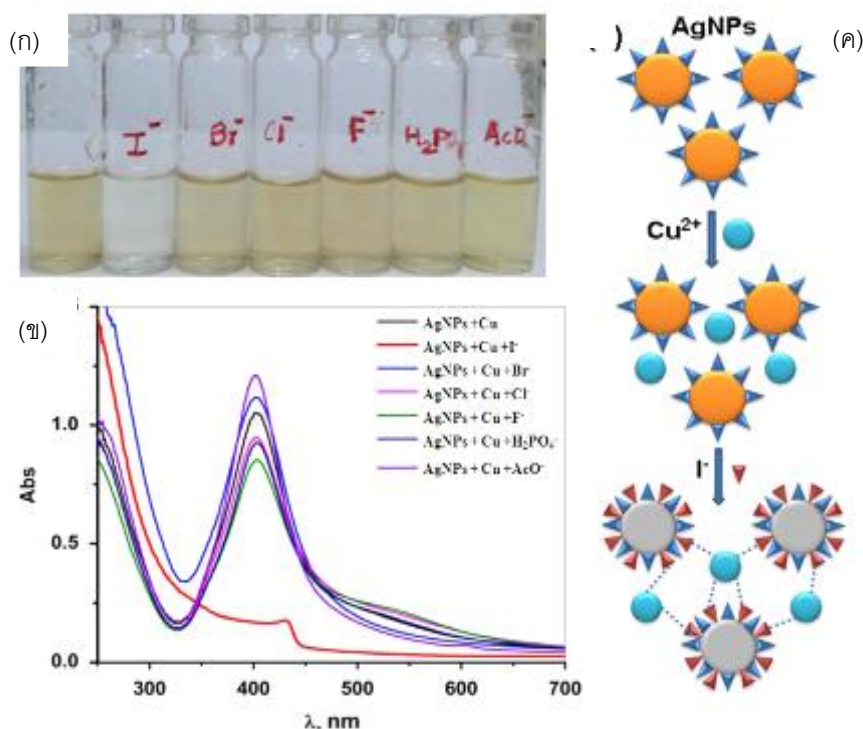
ภาพประกอบ 11 สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นโดยการใช้ตัวดัดแปลงชนิดต่าง ๆ เมื่อนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ

ที่มา : Vinod Kumar, V., & Anthony, S. P. (2014). Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 31-36.

ในปี ค.ศ. 2015 Bothra และคณะ (Bothra, Kumar, Kuwar, Singh, & Sahoo, 2015) ได้มีการสังเคราะห์ Citrate-AgNPs ในการใช้ตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{I}^-$  โดยมี  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นตัวเหนี่ยวนำให้ Citrate-AgNPs เกิดปฏิกิริยากับ  $\text{I}^-$  ดังภาพประกอบที่ 12 ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นไม่มีสี โดยที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยสายตาเปล่าและ UV-vis spectrophotometer



และมีค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้อยู่ที่ 0.24 ไมโครโมลต่อลิตร นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังได้รับการพัฒนาให้ใช้ร่วมกับ AND logic gate ที่ประกอบด้วย  $\text{Cu}^{2+}$  และ  $\text{I}^-$



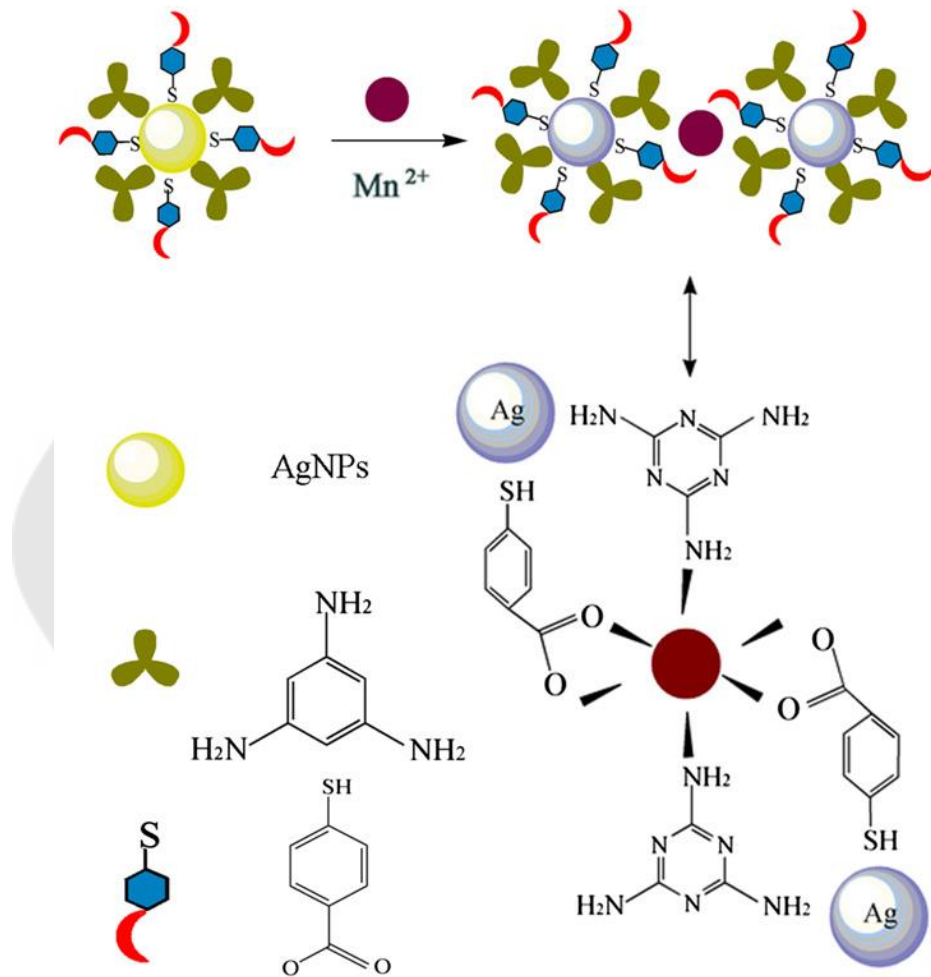
ภาพประกอบ 12 (ก) ภาพแสดงการเกิด Colorimetric และ (ข) การเปลี่ยนแปลงทาง UV-vis สเปกตรัมของ Citrate-AgNPs ที่มีการจับด้วยแอนไอออนที่แตกต่างกัน ( $2.5 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร) ร่วมกับ  $\text{Cu}^{2+}$  (ค) รูปแบบปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

ที่มา: Bothra, S., Kumar, R., Kuwar, A., Singh, N., & Sahoo, S. (2015).  $\text{Cu}^{2+}$ -driven selective colorimetric sensing of iodide ions and AND logic gate using citrate-capped AgNPs. *Materials Letters*, 145.

### งานวิจัยที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุแมงกานีสโดยใช้ออนุภาคนาโนเงิน

ในปี ค.ศ. 2012 Zhou และคณะ (Y. Zhou et al., 2012) ได้มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) และ melamine (MA) เป็นตัวปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) โดยที่ AgNPs มีความจำเพาะต่อ  $\text{Mn}^{2+}$  และเมื่อ AgNPs เกิดปฏิกิริยา

กับ  $Mn^{2+}$  จะเกิดการรวมตัวของ AgNPs ทำให้สีของสารละลายเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเป็นสารละลายสีม่วง ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยการตอบสนองต่อสีของ AgNPs โดยการใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและสามารถสังเกตได้ตาเปล่า โดยมีช่วงใช้งานที่สามารถสังเกตการเปลี่ยนสีได้ตั้งแต่  $5 \times 10^{-7}$  โมลต่อลิตรถึง  $1 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร และค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้เท่ากับ  $5 \times 10^{-8}$  โมลต่อลิตรถึง และสามารถตรวจวัดได้ในน้ำเปล่า

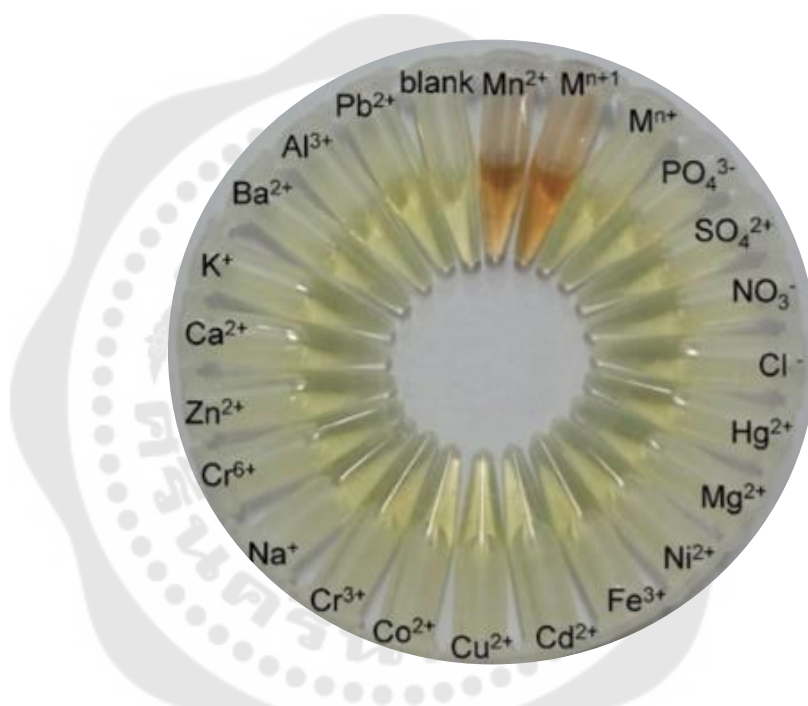


ภาพประกอบ 13 แสดง  $Mn^{2+}$  เหนี่ยวนำไปเกิด 4-MBA-MA-AgNPs เกิดการรวมตัว

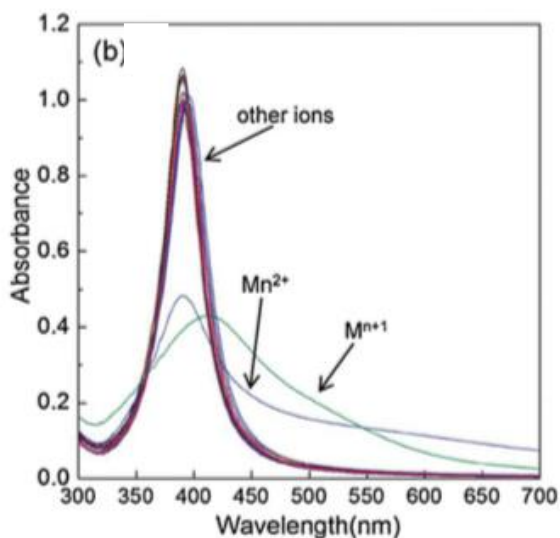
ที่ ม า : Zhou, Y., et al. (2012). "Colorimetric detection of  $Mn^{2+}$  using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe." Talanta 97: 331-335.

ในปี ค.ศ. 2013 Gao และคณะ (Gao et al., 2013) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ tripolyphosphate เป็นตัว stabilized ได้เป็น  $P_3O_{10}^{5-}$ -AgNPs เพื่อทำการพัฒนาวิธีการ

ตรวจสีที่รวดเร็วและง่ายสำหรับการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีเพียง  $Mn^{2+}$  เท่านั้นที่สามารถกระตุ้นการรวมตัวของ  $P_3O_{10}^{5-}$ -AgNPs ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนของโลหะชนิดอื่น ๆ สำหรับการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้นของ  $Na_5P_3O_{10}$  และค่า pH ที่เหมาะสมของการกระจายตัว  $P_3O_{10}^{5-}$ -AgNPs คือ 4 และ 10.8 มิลลิโมลต่อลิตร ตามลำดับ นอกจากนี้วิธีการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปคโตรสโกปีทำให้มีช่วงในการใช้งานที่กว้าง 0.05 ถึง 20 มิลลิโมลต่อลิตร ความเข้มข้นของการตรวจจับต่ำสุดที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าอยู่ที่ประมาณ 0.1 โมลต่อลิตร



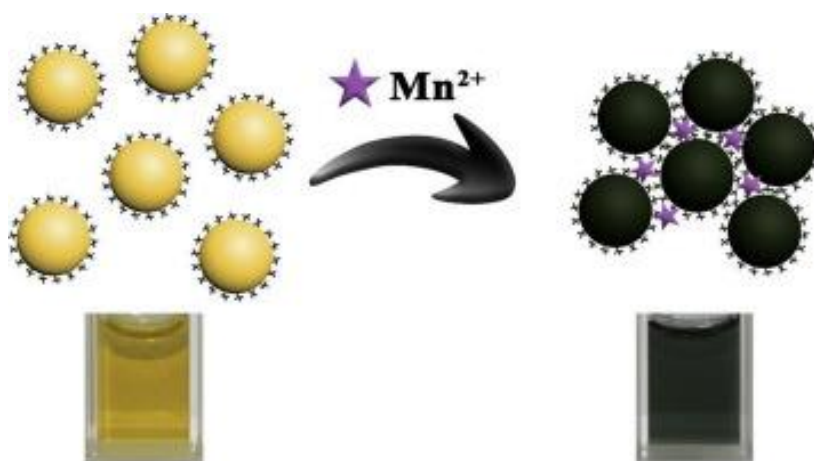
ภาพประกอบ 14 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคนาโนเงิน  $P_3O_{10}^{5-}$ -AgNPs การกระจายตัวของโลหะไอออนที่แตกต่างกัน



ภาพประกอบ 15 สเปกตรัมการกระจายตัวของโลหะไอออนที่แตกต่างกันของ  $P_3O_{10}^{5-}$ -AgNPs

ที่มา: Gao, Y., Xin, J., Shen, Z., Pan, W., Li, X., & Wu, A. (2013). A new rapid colorimetric detection method of  $Mn^{2+}$  based on tripolyphosphate modified silver nanoparticles. *Sensors and Actuators B Chemical*, 181, 288-293.

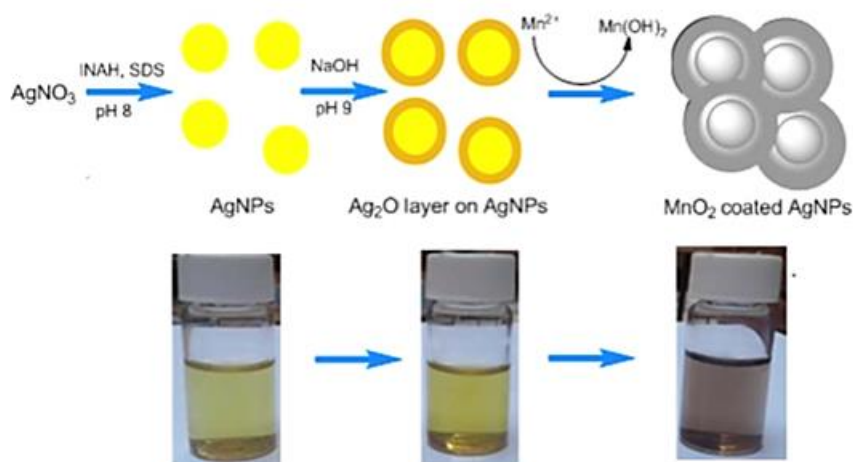
ในปี ค.ศ. 2017 Qi และคณะ (Qi et al., 2017) มีการเสนอวิธีการทดสอบสีแบบใหม่ที่มีความรวดเร็วไวและจำเพาะเจาะจงในการตรวจหาไอออนแมงกานีส ( $Mn^{2+}$ ) โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยการปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้ Cysteic acid (CA) เป็นลิแกนด์ให้เป็น CA-AgNPs และเมื่อนำมาตรวจวัดกับ  $Mn^{2+}$  พบว่าสีของสารละลายจะมีการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองไปเป็นสีเขียวเข้มดังภาพประกอบที่ 16 ซึ่ง  $Mn^{2+}$  จะเข้าไปจับกับ CA ที่อยู่บนผิวของ AgNPs แล้วเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวกันของ AgNPs โดยในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษา ทฤษฎีการทำงานของ ความหนาแน่น (DFT) เพื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงของ พลังงานอิสระกิบส์ ( $\Delta G$ ) ในการเกิดปฏิกิริยาของ CA-AgNPs และ  $Mn^{2+}$  อีกด้วย และในงานวิจัยนี้มีความจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  สูงเนื่องจากสามารถตรวจวัดได้ต่ำถึง 5 นาโนโมลต่อลิตร



ภาพประกอบ 16 การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคนาโนเงิน CA-AgNPs เมื่อ  $Mn^{2+}$  จะเข้าไปจับกับ CA ที่อยู่บนผิวของ AgNPs เกิดการรวมตัวแล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนสี

ที่มา : Qi, Y.-X., Qu, Z.-b., Wang, Q.-X., Zhang, M., & Shi, G. (2017). Nanomolar sensitive colorimetric assay for  $Mn^{2+}$  using cysteic acid-capped silver nanoparticles and theoretical investigation of its sensing mechanism. *Analytica Chimica Acta*, 980, 65-71.

ในปีค.ศ. 2018 Najeeb และคณะ (Najeeb et al., 2018) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ isonicotinic acid hydrazide (INAH) เป็นยาปฏิชีวนะรักษาวัณโรค โดยทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ และมี sodium dodecyl sulfate (SDS) เป็น stabilizing agent ที่ใช้ในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ซึ่งการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ INAH ที่ pH 9.0 จะทำให้การออกซิไดซ์ของ  $Mn^{2+}$  ให้เป็น  $Mn^{4+}$  จากนั้น AgNPs จะมีการเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองเป็นสารละลายสีเทา การเปลี่ยนสีนี้เกิดจากปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาของชั้นที่เคลือบ  $Ag_2O$  บนผิวของ AgNPs ดังภาพประกอบ 17 ทำให้เกิดการรวมตัวของ AgNPs จึงแสดงได้จากผลการวิเคราะห์ เครื่อง TEM เครื่องเอ็กซ์เรย์ตรวจสอบการกระจายพลังงาน (EDX) และยูวี-วิสิเบิลสเปคโตรสโกปี



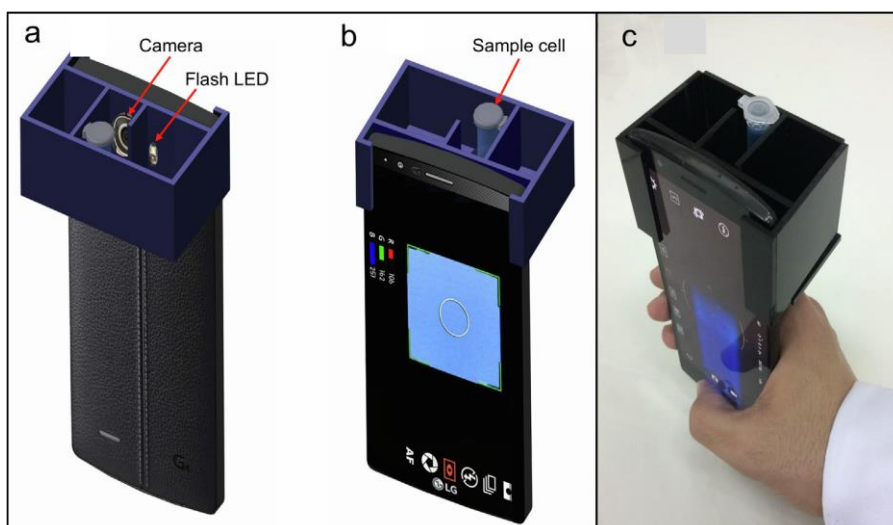
ภาพประกอบ 17 การตรวจจับสีของ  $Mn^{2+}$  โดยใช้ AgNPs ที่สังเคราะห์

ที่มา: Najeeb, M., Zaman, M., Niaz, A., Nawaz, M., Arain, M., & Shah, K. (2018).

A simple colorimetric method for the detection of  $Mn^{2+}$  based on the catalytic oxidation ability of silver nanoparticles. *Materials Research Express*, 5.

### งานวิจัยที่เกี่ยวกับการใช้แอปพลิเคชันจากสมาร์ตโฟนในการวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยการสังเกตการเปลี่ยนสีของสาร

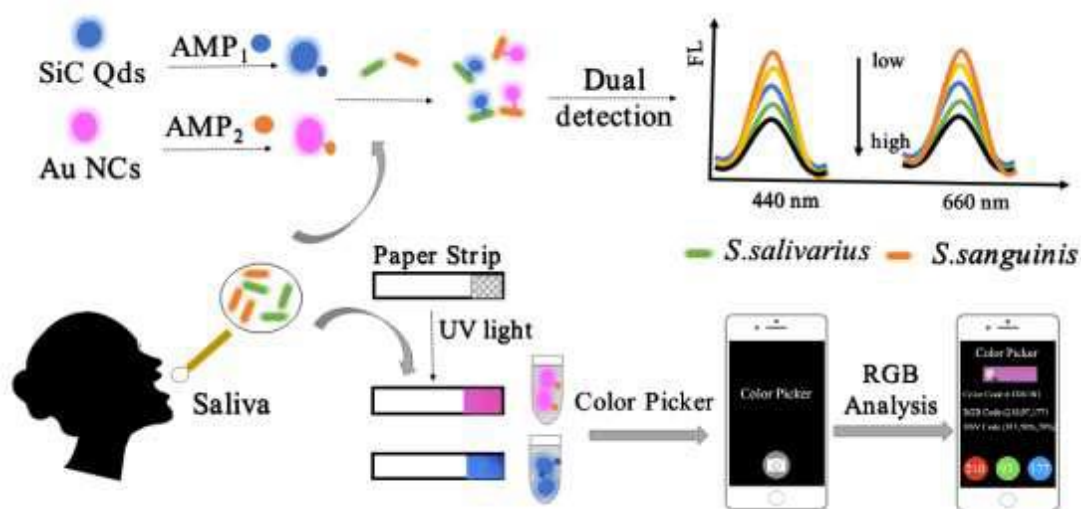
ในปี ค.ศ. 2019 Shahvar และคณะ (Shahvar, Shamsaei, & Saraji, 2020) ได้ใช้วิธีการเปลี่ยนสีของโคบอลต์ (II) คลอไรด์ ในสารละลาย ethanolic ที่มีการตรวจจับและการประมวลผลข้อมูลโดยใช้เซ็นเซอร์วัดสี โดยสมาร์ตโฟนโดยการทำงานคือจะถ่ายภาพการเปลี่ยนสีของสารละลายที่มีแสงจากแฟลช LED เป็นแหล่งกำเนิดแสงโดยที่จะมีกล้องสีเหลือง ดังภาพประกอบที่ 18 เป็นตัวควบคุมไม่ให้แสงจากภายนอกเข้ามารบกวนการตรวจวัด จะได้ค่าสีเป็นค่า RGB โดยที่ตัวซอฟต์แวร์จะแยกค่าความเข้มของสีแดงเขียวและน้ำเงิน ในของพื้นที่ที่เลือกของภาพ โดยจะหาค่าความแตกต่างระหว่างค่าสีแดงของตัวอย่างและค่าว่าง (RS-RB) ถือเป็นสัญญาณการวิเคราะห์



ภาพประกอบ 18 ภาพลักษณะอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจวัด

ที่มา : Shahvar, A., Shamsaei, D., & Saraji, M. (2020). A portable smartphone-based colorimetric sensor for rapid determination of water content in ethanol. *Measurement*, 150, 107068.

ในปี ค.ศ. 2020 Li และคณะ (X. Li et al., 2020) ได้มีการพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจวัดแบบที่เรียกที่ใช้สมาร์ทโฟนในการตรวจวัดน้ำลายในช่องปาก ที่มีความจำเพาะต่อเปปไทด์ในตัวอย่างจริง โดยที่เซ็นเซอร์แบบที่เรียกนี้ได้มีการสังเคราะห์ควอนตัมดอทซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiCQDs) และ ทองนาโนคลัสเตอร์ (AuNCs) แล้วเคลือบลงบนกระดาษที่ใช้ในการทดสอบ จากนั้นได้ทำการตรวจวัดโดยใช้สมาร์ทโฟน ซึ่งจะสังเกตการเปลี่ยนสีของกระดาษ เมื่อนำกระดาษที่เปื้อนน้ำลายไปผ่านแสง UV จากนั้นคำนวณหาอัตราส่วนค่า R และ B โดยที่ค่า B มาจากจุดการเปล่งแสงสีน้ำเงินของ ควอนตัมดอทซิลิกอนคาร์ไบด์ และค่า R มาจากจุดการเปล่งแสงสีแดง ทองนาโนคลัสเตอร์ โดยจะมีการเปล่งแสงออกมาเมื่อทำการตรวจวัด วิธีการนี้สามารถตรวจพบแบคทีเรียในช่องปากสองชนิด คือ *S. salivarius* และ *S. sanguinis*

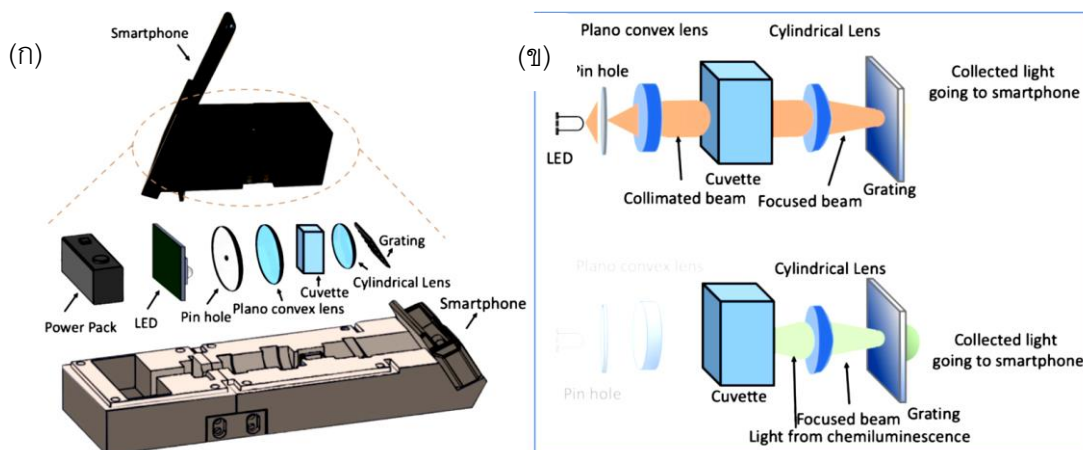


ภาพประกอบ 19 หลักการแผนผังของการตรวจจับ *S.salivarius* และ *S.sanguinis* พร้อมกันในน้ำลายด้วยแพลตฟอร์มการตรวจจับโดยใช้สมาร์ทโฟน

ที่มา :Li, X., Li, J., Ling, J., Wang, C., Ding, Y., Chang, Y., Cai, J. (2020). A smartphone-based bacteria sensor for rapid and portable identification of forensic saliva sample. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 320, 128303.

ในปี ค.ศ. 2020 Xing และคณะ (Xing, Zhu, Zhou, & Qi, 2020) ได้มีการพัฒนาวิธีการตรวจวัดแบบ dual-functional สำหรับการตรวจจับ colorimetric และ chemiluminescence โดยมีการใช้งานควบคู่กับอุปกรณ์ 3 มิติ และสมาร์ทโฟนตั้งในภาพที่ 20 ซึ่งสามารถวิเคราะห์หัดเก็บและส่งข้อมูลได้ง่ายขึ้นรวมทั้งในการตรวจจับการเปลี่ยนสี เนื่องจากมีการใช้ LED สีขาวและเกรตติงเดี่ยวแบนซึ่งเซ็นเซอร์นี้สามารถระบุตัวอย่างในสีต่าง ๆ และทำให้ตรวจพบสารปนเปื้อน 5 ชนิด ได้แก่ ฟลูออไรด์ แอมโมเนียไนโตรเจน ออกโทฟอสเฟส ความชุ่มชื้น และคลอรีน จึงสามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบด้านสิ่งแวดล้อม ด้านการวินิจฉัยทางการแพทย์ ความปลอดภัยของอาหารและอื่น ๆ



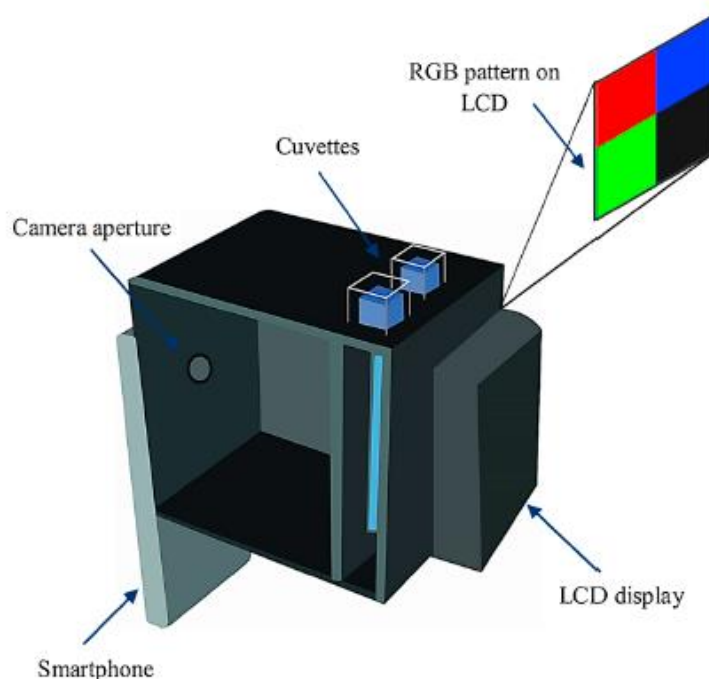


ภาพประกอบ 20 ภาพประกอบของเซ็นเซอร์ที่ทำงานบนสมาร์ทโฟน (ก) แผนผังแผนภาพของเซ็นเซอร์นี้ (ข) เส้นทางแสงสำหรับการตรวจจับสีและเคมี

ที่มา: Xing, Y., Zhu, Q., Zhou, X., & Qi, P. (2020). A dual-functional smartphone-based sensor for colorimetric and chemiluminescent detection: A case study for fluoride concentration mapping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 319, 128254.

### งานวิจัยที่เกี่ยวกับการใช้แอปพลิเคชันจากสมาร์ทโฟนในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุโลหะหนักในสารละลายตัวอย่าง

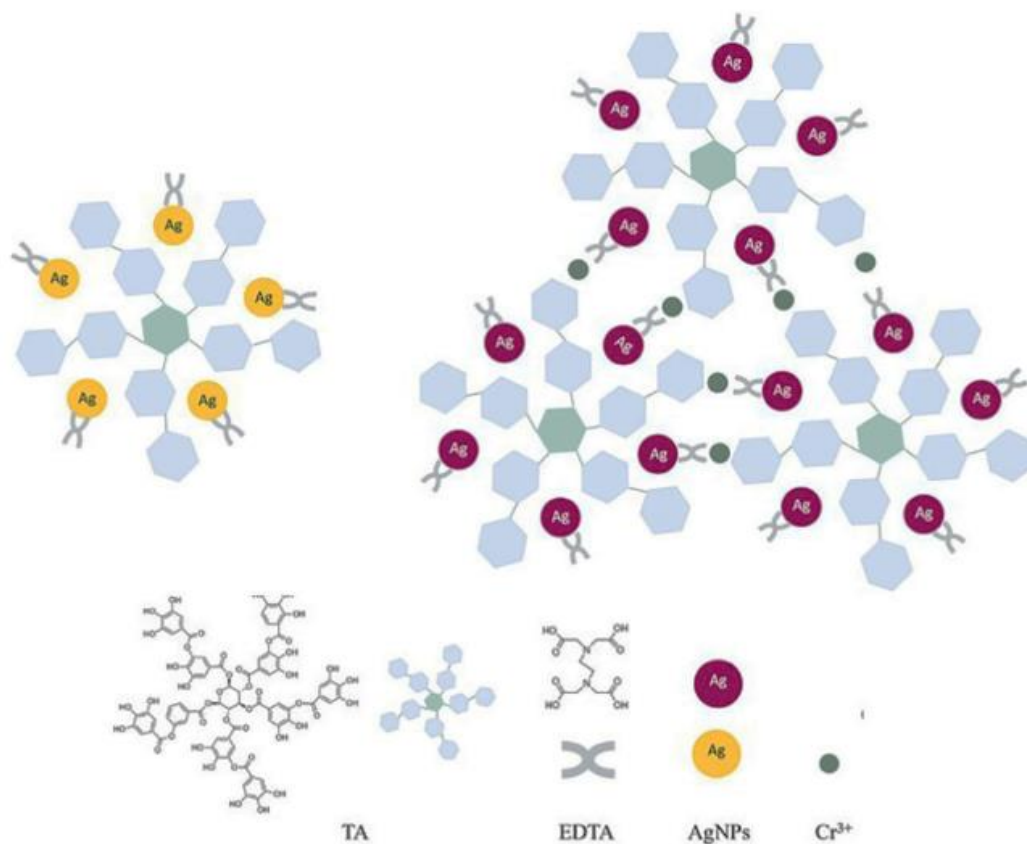
ในปี ค.ศ. 2019 Sajed และคณะ (Sajed et al., 2019) ต้องการที่จะนำเสนอเทคนิคการตรวจวัดโลหะหนักที่มีรวดเร็ว ใช้งานง่าย ราคาถูก สมาร์ทโฟนเป็นอุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพในการตรวจวิเคราะห์และสามารถประมวลผลผลลัพธ์ได้ง่าย ในงานวิจัยนี้ได้มีการออกแบบและพิมพ์อุปกรณ์โดยใช้วัสดุ 3 มิติ ที่มีน้ำหนักเบาและสามารถเชื่อมต่อกับสมาร์ทโฟนทุกรุ่นได้ โดยมีจอแสดงผล TFT LCD ที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสงสี ซึ่งในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกอนุภาคนาโนทองที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Aptamer (Aptamer conjugated gold nanoparticles) เพื่อนำมาใช้ในการหาความเข้มข้นของ  $Hg^{2+}$  โดยการสังเกตการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Aptamer และ  $Hg^{2+}$  จะเกิดการเปลี่ยนสี เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนทอง เมื่อใช้สมาร์ทโฟนในการตรวจจับการเปลี่ยนแปลงสี พบว่าสีที่เกิดขึ้นจะมีความสอดคล้องกับค่า RGB สามารถนำไปประมวลผลเพื่อคำนวณหาปริมาณของ  $Hg^{2+}$  โดยการใช้เทคนิคของความสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างง่ายได้



ภาพประกอบ 21 ภาพลักษณะอุปกรณ์ 3 มิติ ที่ใช้ในการตรวจวัด

ที่มา : Sajed, S., Arefi, F., Kolahdouz, M., & Sadeghi, M. A. (2019). Improving sensitivity of mercury detection using learning based smartphone colorimetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 298, 126942.

ในปี ค.ศ. 2021 แสงสิน และคณะ (Sangsin et al., 2021) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) โดยใช้ตัวดัดแปลงพื้นผิว คือ EDTA และ tannic acid เพื่อใช้ในการตรวจจับ  $\text{Cr}^{3+}$  จะเกิดจากการรวมตัวของ AgNPs ผ่านการก่อตัวที่ซับซ้อนที่ประสานกันระหว่าง  $\text{Cr}^{3+}$  ส่งผลให้สารละลาย AgNPs เป็นสีเหลืองสดใสเปลี่ยนเป็นสีแดงไวน์ โดยในงานวิจัยนี้ได้มีการประยุกต์ใช้งานแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ซึ่งการทำงานของแอปพลิเคชันทำให้ได้ข้อมูลของภาพถ่ายเป็นค่า RGB (สีแดง (R), สีเขียว (G) และ สีน้ำเงิน (B)) นอกจากนี้ค่า RGB ยังสามารถนำไปคำนวณเพื่อที่จะใช้หาปริมาณของสารโดยอาศัยความสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างง่าย ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของสีและความเข้มข้นของสาร มีช่วงการใช้งานอยู่ในช่วง 2.0 ถึง 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้อยู่ที่ 1.52 มิลลิกรัมต่อลิตร

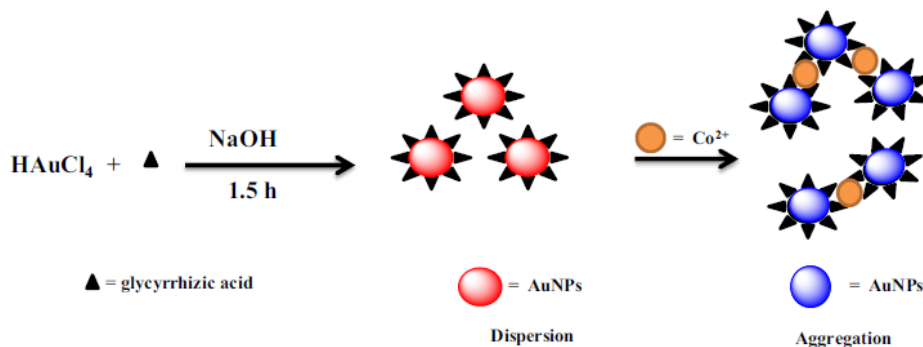


ภาพประกอบ 22 ภาพประกอบแผนผังของกลไกการรวมตัวของ  $\text{Cr}^{3+}$  ที่เป็นไปได้ของ EDTA-TA-AgNPs

ที่มา: Sangsin, S., Srivilai, P., & Tongraung, P. (2021). Colorimetric detection of  $\text{Cr}^{3+}$  in dietary supplements using a smartphone based on EDTA and tannic acid-modified silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 246.

ในปี ค.ศ. 2018 Karami และคณะ (Karami & Taher, 2018) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง (AuNPs) โดยใช้ glycyrrhizic acid (GA) เป็นตัว reducing และ stabilizing agent จึงทำให้สามารถตรวจจับ  $\text{Co}^{2+}$  ได้อย่างจำเพาะเจาะจง จึงทำให้สารละลายมีการเปลี่ยนสีสารละลายสีแดงเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินดังภาพประกอบที่ 23 งานวิจัยนี้จึงได้นำไปประยุกต์ใช้กับกล้องดิจิทัลในการตรวจวัดและได้มีการยืนยันผลด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปคโทรสโกปี TEM TGA DLS และ FT-IR โดยมีช่วงการใช้งานอยู่ในช่วง 16 ถึง 50 มิลลิโมลต่อลิตร และมีค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจวัด

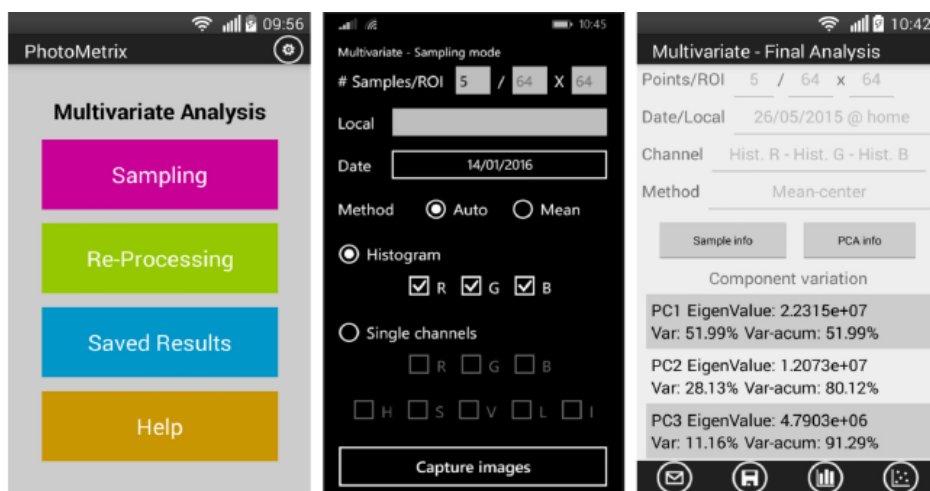
ได้อยู่ที่ 0.4 นาโนโมลต่อลิตร ซึ่งเทคนิคนี้ ง่ายและมีความไวสูงในการตรวจจับ  $\text{Co}^{2+}$  รวมทั้งสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า



ภาพประกอบ 23 ภาพประกอบแผนผังการสังเคราะห์ GA-AuNP

ที่มา: Karami, C., & Taher, M. A. (2018). Colorimetric sensor of Cobalt ions in aqueous solution using Gold nanoparticles modified with Glycyrrhizic acid. *Plasmonics*, 13(4), 1315-1323.

ในปี ค.ศ. 2017 Helfer และคณะ (Helfer et al., 2017) ได้มีการพัฒนาเครื่องมือวิเคราะห์สีแบบเคลื่อนที่ ที่เป็นแอปพลิเคชันในโทรศัพท์มือถือที่เรียกว่า PhotoMetrix โดยใช้เทคนิคของความสัมพันธ์เชิงเส้นอย่างง่ายสำหรับการวิเคราะห์แบบไม่รวมตัวแปรและการวิเคราะห์องค์ประกอบหลัก (PCA) สำหรับการวิเคราะห์เชิงสำรวจหลายตัวแปรซึ่งข้อมูลภาพที่ได้จะถูกบันทึกโดยกล้องหลักของอุปกรณ์และสามารถแปลงไปเป็นค่า สีแดง สีเขียวและสีน้ำเงิน (RGB) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้มีการประยุกต์นำไปใช้ในการคำนวณหาปริมาณธาตุเหล็กที่อยู่ในอาหารเสริมวิตามิน ในการตรวจสอบปริมาณธาตุเหล็กใน 3 ตัวอย่าง ที่ความเข้มข้น 14, 40 และ 50 มิลลิกรัมของธาตุเหล็กต่อเม็ด ผลการทดลองคือไม่ได้มีนัยสำคัญทางสถิติ ( $p > 0.05$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการอื่น ๆ จึงสามารถสรุปได้ว่าแอปพลิเคชัน PhotoMrix นั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวิธีวิเคราะห์เชิงสีในงานวิจัยอื่นต่อไป



ภาพประกอบ 24 ภาพแสดงตัวอย่างภายในแอปพลิเคชัน

ที่มา: Helfer, G. A., Magnus, V. S., Böck, F. C., Teichmann, A., Ferrão, M. F., & Costa, A. B. d. (2017). PhotoMetrix: An application for Univariate calibration and Principal components analysis using colorimetry on Mobile devices. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 328-335.

### บทที่ 3

## วิธีดำเนินการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วย CT, EDTA และ MA ได้เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs
2. ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
3. ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
4. ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
5. ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยการใช้สมาร์ทโฟน
6. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่างๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ  $Mn^{2+}$  กับ อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH10 โดยสมาร์ทโฟน
7. ศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำที่ pH10 โดยใช้สมาร์ทโฟน

### เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น UV-2401PC จากบริษัท Shimadzu
2. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น NewClassic MF จากบริษัท Mettler Toledo
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยี่ห้อ FEI รุ่น TECNAI G2 S-Twin
4. กล้องดิจิทัลจากสมาร์ทโฟน รุ่นไอโฟน 7

### สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แคดเมียม (II) เพอร์คลอเรต ไฮเดรต ( $Cd(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
2. โคบอลต์ (II) เพอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต ( $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
3. โครเมียม (III) คลอไรด์ ( $CrCl_3$ ) จากบริษัท Unilab

4. คอปเปอร์ (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
5. ไอร์ออน (II) เปอร์คลอเรต ไฮเดรต ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
6. ไอร์ออน (III) เปอร์คลอเรต ไฮเดรต ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
7. แมงกานีส (II) เปอร์คลอเรต ไฮเดรต ( $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
8. นิกเกิล (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
9. เลด (II) ไนเตรต ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) จากบริษัท Unilab
10. ซิงค์ (II) เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
11. โซเดียมซีเตรต ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) จากบริษัท Carlo Erba
12. เมลามีน จากบริษัท ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ) Sigma Aldrich Erba
13. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) จากบริษัท Sigma Aldrich
14. ซิลเวอร์ไนเตรท ( $\text{AgNO}_3$ ) จากบริษัท Carlo Erba

### วิธีดำเนินการทดลอง

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วย CT, EDTA และ MA ได้เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs

1.1. เตรียมสารละลาย CT สารละลาย EDTA และสารละลาย MA เข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

1.2. เตรียมสารโซเดียมโบโรไฮไดรด์ 0.005 กรัม

1.3. เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

1.4. นำสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทปริมาตร 50 มิลลิลิตรใส่ในขวดรูปกรวยและตั้งไว้บนเครื่องกวนที่อุณหภูมิห้อง

1.5. เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ปริมาตร 0.005 กรัม ลงในสารละลายข้อ 1.4 กวนเป็นเวลา 10 นาที

1.6. เติมสารละลาย CT สารละลาย EDTA และสารละลาย MA ปริมาตรอย่างละ 10 มิลลิลิตร ลงในสารละลายข้อ 1.5. ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที

1.7. นำสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์โครงสร้างเบื้องต้นด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และ FTIR

## 2. ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

2.1. เตรียมสารละลาย Sodium carbonate สารละลาย Sodium bicarbonate สารละลาย Sodium phosphate สารละลาย Sodium dihydrogen phosphate สารละลาย Sodium acetate และสารละลาย Acetic acid เข้มข้น  $1 \times 10^{-1}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2.2. นำสารละลายที่เตรียมไว้ไปทำเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ ที่ pH ตั้งแต่ 3-10

2.3. เตรียมสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ปริมาตร 2 มิลลิลิตร

2.4. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ ที่ pH ต่าง ๆ

2.5. เตรียมสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ผสมกับบัฟเฟอร์แล้วปริมาตร 2 มิลลิลิตร

2.6. เติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่างๆ แต่ละชนิดได้แก่  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ช่วงระดับความเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย  $\text{Mn}^{2+}$  และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยทำการตรวจวัดที่ความยาว 300 – 800 นาโนเมตร

## 3. ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด $\text{Mn}^{2+}$ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

3.1. เติมสารละลายมาตรฐาน  $\text{Mn}^{2+}$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  และ  $1.5 \times 10^{-3}$  มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 ไมโครลิตร ลงในสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10

3.2. นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยทำการตรวจวัดที่ความยาว 300 – 800 นาโนเมตร ที่เวลา 2 5 10 และ 15 นาที

3.3. สร้างกราฟโดยนำค่าดูดกลืนแสงที่ความยาว 620 นาโนเมตร เทียบกับเวลาที่ใช้ศึกษาของแต่ละความเข้มข้น  $\text{Mn}^{2+}$  ที่เติมลงไป

## 4. ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ $\text{Mn}^{2+}$ ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

4.1. เตรียมสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตร

4.2. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 ลงไป 0.5 มิลลิลิตร



4.3. โทเทรตด้วยสารละลาย  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร ครั้งละ 25 ไมโครลิตร จากนั้นทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ สารละลายผสมในแต่ละครั้งที่ทำการเติม  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

4.4 สร้างกราฟแสดงสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงของ EDTA-CT-MA-AgNPs กับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป

### 5. ศึกษาการใช้ออนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ $Mn^{2+}$ ที่ pH 10 โดยการโทเทรตด้วยการใช้สมาร์ทโฟน

5.1. เตรียมสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตร

5.2. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 ลงไป 0.5 มิลลิลิตร

5.3. โทเทรตด้วยสารละลาย  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร ครั้งละ 25 ไมโครลิตร จากนั้นนำสารละลายผสมแล้วทิ้งไว้ 10 นาทีนำไปตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ทำการวัดค่าของสารละลายผสมในแต่ละครั้งที่ทำการเติม  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

5.4 สร้างกราฟแสดงสัญญาณค่าสีแดงที่เปลี่ยนแปลงของ EDTA-CT-MA-AgNPs กับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป

### 6. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกับของ $Mn^{2+}$ กับ อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH10 โดยสมาร์ทโฟน

6.1. ผสมสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตรกับ สารละลาย  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 ไมโครลิตร

6.2. ทิ้งไว้ 10 นาที นำสารละลายผสมนำไปตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน PhotoMetrix

6.3. เติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ แต่ละชนิดได้แก่  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  ที่ช่วงระดับความเข้มข้น 2.5-500 เท่าของ ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-1}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 10 ไมโครลิตร ลงในสารละลาย  $Mn^{2+}$  และนำไปตรวจวัด ด้วยแอปพลิเคชัน PhotoMetrix

6.4. เปรียบเทียบค่าสีแดงที่ได้ก่อนและหลังเติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่างๆ

7. ศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้ออนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำดื่ม ที่ pH10 โดยใช้แอปพลิเคชันสมาร์ตโฟน

- 7.1. เตรียมสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตร
- 7.2. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 ลงไป 0.5 มิลลิลิตร
- 7.3. เตรียมสารละลายตัวอย่างน้ำดื่ม โดยใช้เทคนิคการเติมสารมาตรฐานในสารละลายตัวอย่าง
- 7.4. นำสารละลายตัวอย่างน้ำดื่ม ปริมาตร 250 ไมโครลิตร เติมลงในสารละลาย CT-EDTA- MA-AgNPs
- 7.5. นำสารละลายผสมแล้วทิ้งไว้ 10 นาทีนำไปตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ในสมาร์ตโฟน



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

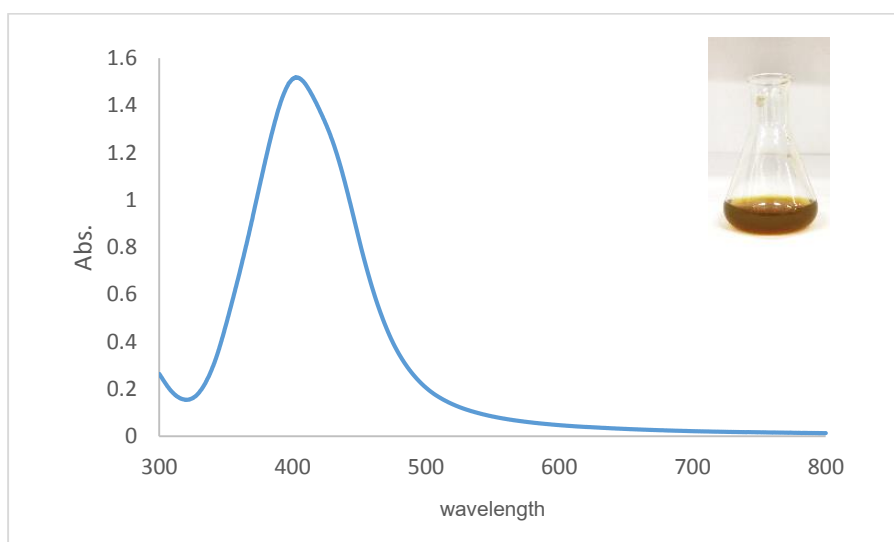
- 1.สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stablized ด้วย CT, EDTA และ MA ได้เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs
- 2.ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 3.ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 4.ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
- 5.ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยการใช้สมาร์ทโฟน
- 6.ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ  $Mn^{2+}$  กับอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH10 โดยสมาร์ทโฟน
- 7.ศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำ ที่ pH10 โดยใช้สมาร์ทโฟน

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

- 1.สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stablized ด้วย CT, EDTA และ MA ได้เป็น EDTA-CT-MA-AgNPs

ผลการทดลองสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วย EDTA CT และ MA ที่อัตราส่วน 4:1:1 อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้จะเป็นสารละลายสีเหลืองเข้ม เมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี จะได้ความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของ Surface plasmon resonance เท่ากับ 403 นาโนเมตร ดังภาพประกอบ 25 การดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย EDTA CT และ MA สามารถยืนยันหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งพบว่า หมู่ฟังก์ชันของตัวดัดแปลงพื้นผิวอิสระแสดงค่าการดูดกลืนของพันธะ C=O stretching N-H bending OH stretching และ C-OH stretching ที่ ช่วง เลขคลื่น (Wavenumber; $cm^{-1}$ ) ที่ปรากฏในตาราง 2 แต่เมื่อตัวดัดแปลงพื้นผิวเหล่านี้ ไปอยู่บนพื้นผิวของ

อนุภาคนาโนเงิน จะมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงเลขคลื่น ที่สูงขึ้นดังแสดงใน ตาราง 2 อธิบายได้ว่าอนุภาคนาโนเงินถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วย EDTA CT และ MA เพราะยังคงเห็น ค่าการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ถึงแม้ว่า จะมีค่าการดูดกลืนช่วงเลขคลื่น ที่สูงกว่าเนื่องจากมีสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกัน



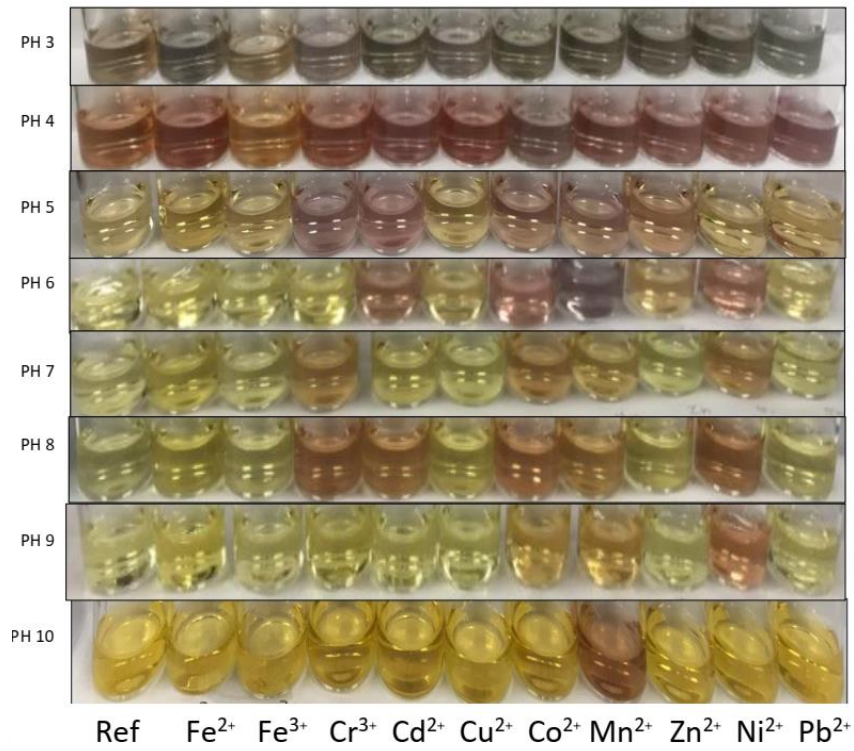
ภาพประกอบ 25 แสดงค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร ของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วย CT, EDTA และ MA

ตาราง 2 สเปกตรัมอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Spectra infrared spectroscopy)

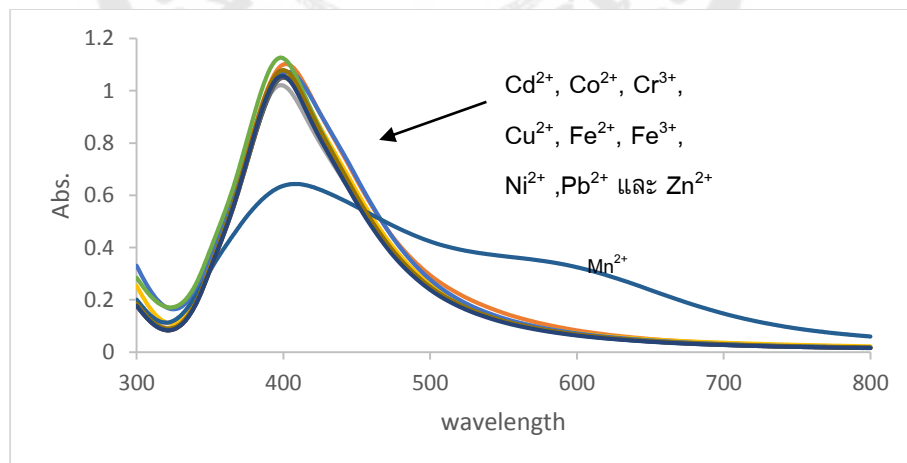
หมู่ฟังก์ชัน	Wavenumber ของหมู่ฟังก์ชัน ใน stabilizing agent(EDTA, CT, MA)( $\text{cm}^{-1}$ )	Wavenumber ของหมู่ฟังก์ชัน ใน stabilizing agent ที่อยู่บน ผิว EDTA-CT-MA-AgNPs
C=O stretching	1580, 1600 $\text{cm}^{-1}$	1580, 1650 $\text{cm}^{-1}$
N-H bending	1200, 1590 $\text{cm}^{-1}$	1590 $\text{cm}^{-1}$
OH stretching	3300 $\text{cm}^{-1}$	3200, 3300 $\text{cm}^{-1}$
C-OH stretching	1400 $\text{cm}^{-1}$	1490 $\text{cm}^{-1}$

## 2. ศึกษาสภาวะ pH ที่ใช้ในการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่างๆโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

จากผลการทดลองเมื่อนำอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแล้วไปทดสอบการจับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH ตั้งแต่ 3-10 พบว่าที่ pH 3-4 อนุภาคนาโนเงินจับกับไอออนบวกทุกไอออนที่ใช้ศึกษา โดยเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองเป็นเขียวและสีแดง ไม่เกิดการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงที่ pH 5-8 อนุภาคนาโนเงินจับกับไอออนบวกบางไอออน โดยไม่เกิดการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงเช่นกัน มีการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง และที่ pH 9 นั้น อนุภาคนาโนเงินจับกับไอออนบวกเพียงแค่  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  และ  $Ni^{2+}$  ซึ่งลดจำนวนไอออนที่จับกับอนุภาคนาโนได้ แสดงว่า เมื่อเพิ่มค่า pH จะทำให้อนุภาคนาโนเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงมากขึ้น เป็นเพราะตัวดัดแปลงพื้นผิวที่อยู่บนอนุภาคนาโนมีความสามารถจับกับไอออนบวกที่แตกต่างกันที่ pH ต่างกัน และที่ pH 10 อนุภาคนาโนเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  เพียงชนิดเดียว โดยเปลี่ยนสีสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง ดังแสดงในภาพประกอบที่ 27 แสดงว่าที่ pH 10 อนุภาคนาโนเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  เพียงไอออนเดียว โดยเมื่อนำไปตรวจวัดโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ที่ความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร พบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร ลดลงและเกิดพีคใหม่ ที่ 620 นาโนเมตร สอดคล้องกับการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง ในขณะที่เมื่อเติมไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ๆ ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$ ) ไม่มีการเปลี่ยนสี และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัม แสดงว่า  $Mn^{2+}$  เหนียวน้ำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคนาโนเงิน ผ่านการที่  $Mn^{2+}$  เกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับลิแกนด์ที่ผิวของอนุภาคนาโนเงิน จึงทำให้อนุภาคนาโนเงินมีขนาดใหญ่ขึ้นจึงดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นที่ 620 นาโนเมตร แต่ไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ๆ ไม่เกิดการเหนียวน้ำ สอดคล้องกับสีของสารละลายที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่ เมื่อเติมไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ๆ ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$ ) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 28



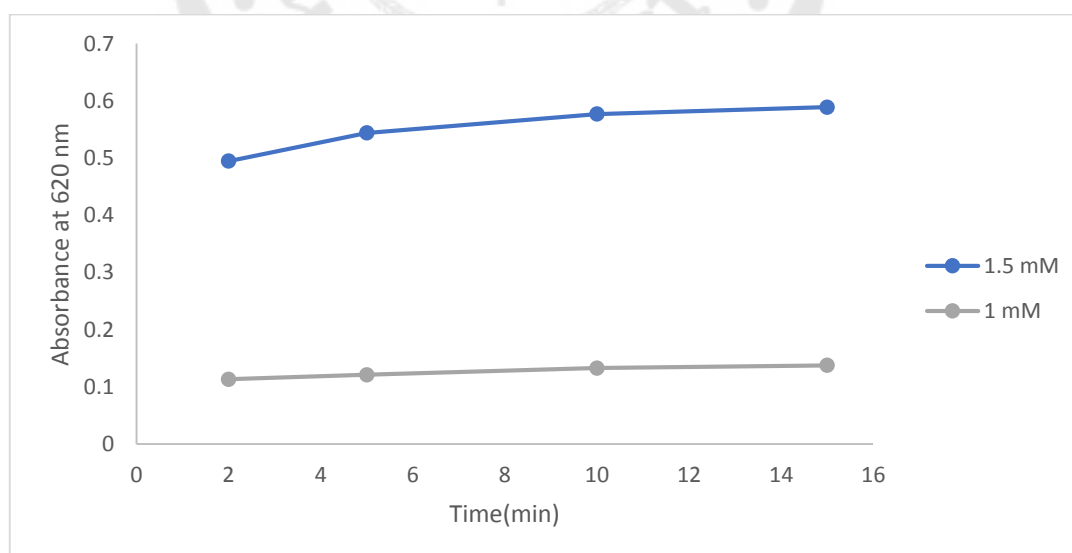
ภาพประกอบ 26 แสดงผลของ pH 3-10 ในการเลือกจับไอออนของโลหะทรานซิชันของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้



ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมของ EDTA-CT-MA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  M ที่ pH 10

### 3. ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัด $Mn^{2+}$ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  โดยการใช้ EDTA-CT-MA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี ทำการเติมสารละลายมาตรฐาน  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  และ  $1.5 \times 10^{-3}$  มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 25 ไมโครลิตรลงในสารละลาย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10 เมื่อทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร และนำค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ที่เวลา 2, 5, 10 และ 15 นาที ไปสร้างกราฟที่ความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป พบว่าที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร มีค่าการเปลี่ยนแปลงน้อย ในขณะที่ความเข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง 2-10 นาที โดยหลังจาก 10 นาที จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนแสง โดยมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ สอดคล้องกับสีของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลงสีที่ไม่แตกต่างกัน ดังภาพประกอบที่ 28 จะเห็นว่าหลัง 10 นาที ทั้งสองความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตรอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ด้วย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่เวลา 10 นาที เนื่องจากเป็นเวลาที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดเชิงสีสำหรับการทดลองต่อไป

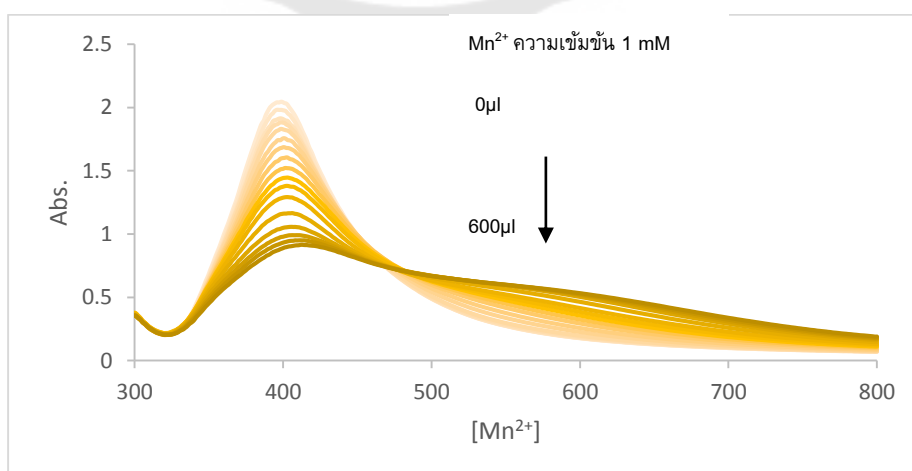


ภาพประกอบ 28 สเปกตรัมของ EDTA-CT-MA-AgNPs เมื่อทำการไทเทรตด้วย  $Mn^{2+}$

#### 4. ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10 ในการจับกับ $Mn^{2+}$ โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

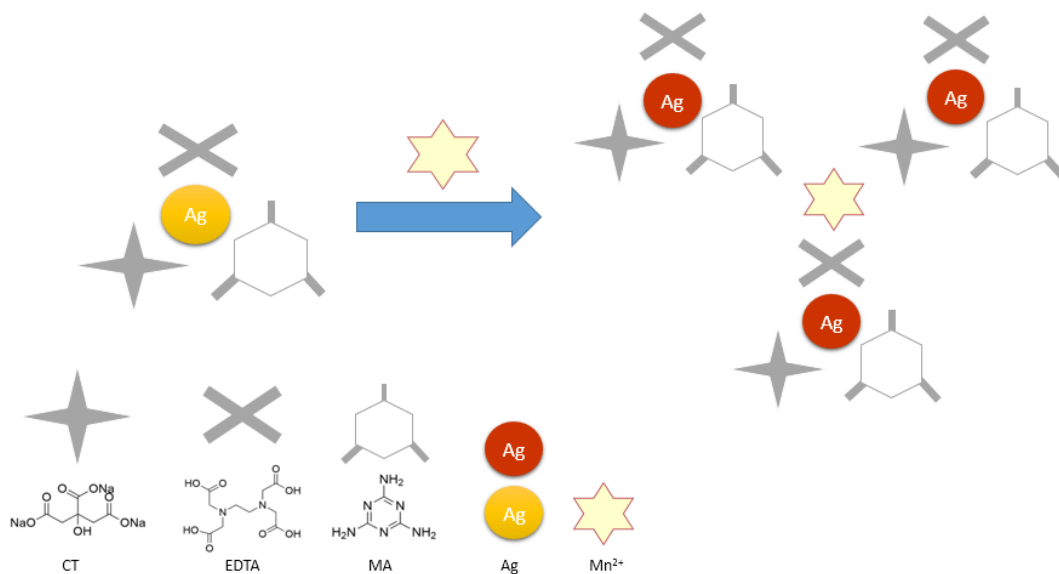
จากผลการทดลองพบว่าเมื่อทำการไทเทรต EDTA-CT-MA-AgNPs ด้วยการเติม  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ตั้งแต่ 0 ถึง 600 ไมโครลิตร ครั้งละ 25 ไมโครลิตร พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณอนุภาคนาโนลดลงและเกิดพีคที่ความยาวคลื่นประมาณ 620 นาโนเมตร สอดคล้องกับสารละลายของอนุภาคนาโนเงินที่มีการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง ค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร แปรตามปริมาตรของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป ดังแสดงในภาพประกอบที่ 30 การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลมาจาก  $Mn^{2+}$  ที่เหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคนาโนเงินผ่านการเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ระหว่าง  $Mn^{2+}$  กับลิแกนด์ที่ผิวของอนุภาคนาโนเงิน จึงทำให้อนุภาคนาโนเงินมีขนาดใหญ่ขึ้นจึงดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นที่ 620 นาโนเมตร กลไกที่เป็นไปได้ในการเกิดการรวมตัวของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ถูกเหนี่ยวนำโดย  $Mn^{2+}$  ใน ดังแสดงภาพประกอบ 31

เมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างผลต่างของค่าการดูดกลืน การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป พบว่าค่าความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ช่วง  $5.8 \times 10^{-5}$  ถึง  $2 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9924 โดยมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ (limit of detection) คือ  $5.9 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถหาปริมาณได้ (limit of quantitation) คือ  $6 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร ดังแสดงในภาพประกอบที่ 32

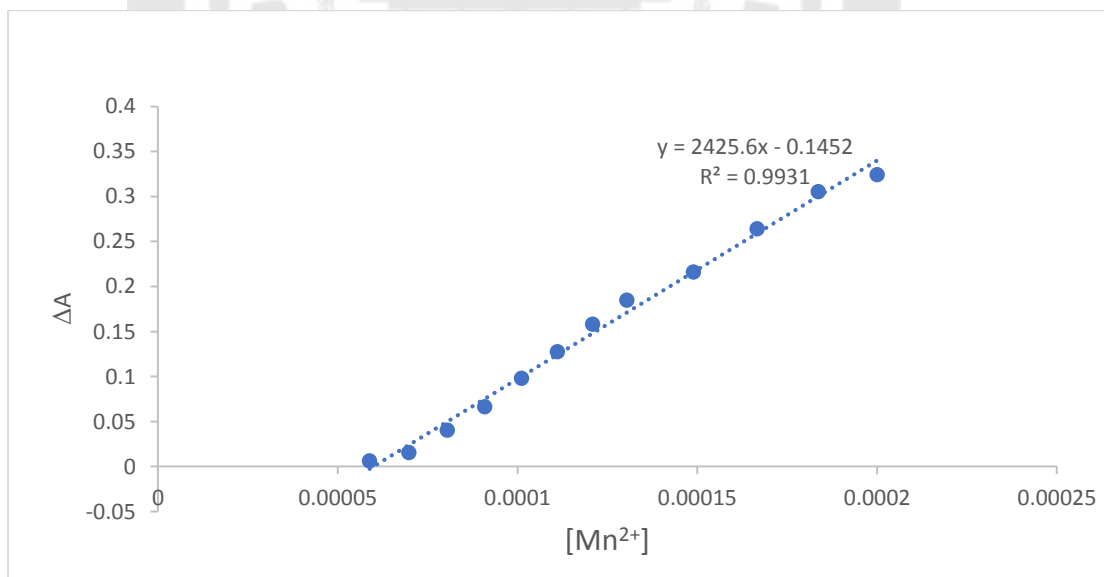


ภาพประกอบ 29 สเปกตรัมของ EDTA-CT-MA-AgNPs เมื่อทำการไทเทรตด้วย  $Mn^{2+}$





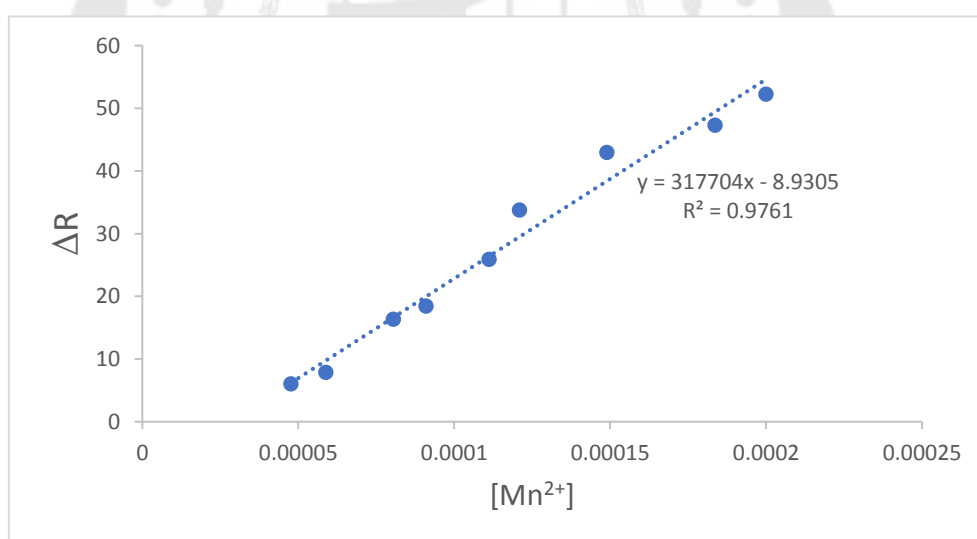
ภาพประกอบ 30 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ในการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ถูกเหนี่ยวนำโดย Mn<sup>2+</sup> ในสารละลาย



ภาพประกอบ 31 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างความเข้มข้นของ Mn<sup>2+</sup> กับ EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ 620 นาโนเมตร

### 5. ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10 ในการจับกับ $Mn^{2+}$ โดยการไทเทรตด้วยการใช้สเปกโตรโฟโตเมทริกซ์

ผลศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ในการจับกับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH 10 โดยการไทเทรตด้วยการใช้สเปกโตรโฟโตเมทริกซ์ร่วมกับแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ทำให้ได้ข้อมูลของภาพจากการเปลี่ยนสีเป็นค่า RGB (สีแดง (R), สีเขียว (G) และ สีน้ำเงิน (B)) เนื่องจากสารละลายมีการเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง จึงได้มีการเลือกใช้ค่าสีแดง (R) ที่มีความเข้มแปรตามปริมาณ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป พบว่าความเข้มของสีแดงที่เพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มของ  $Mn^{2+}$  ในช่วง  $4.8 \times 10^{-5}$  ถึง  $2 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9761 มีค่าความเข้มต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ (limit of detection) เท่ากับ  $2.8 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร และความเข้มต่ำสุดที่สามารถหาปริมาณได้ (limit of quantitation) เท่ากับ  $3.2 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร ดังแสดงในภาพประกอบที่ 33 จึงยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดนี้ สามารถประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงสำหรับการตรวจวัด  $Mn^{2+}$



ภาพประกอบ 32 กราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างความเข้มของ  $Mn^{2+}$  กับ ค่าสีแดง (R)

## 6. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ $Mn^{2+}$ กับ อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH10 โดยสมาร์ทโฟน

จากผลการทดลองการศึกษาการรบกวนของไอออนต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ EDTA-CT-MA-AgNPs กับ  $Mn^{2+}$  โดยการเติมสารละลายไอออนบวก และไอออนลบชนิดต่าง ๆ ที่ช่วงระดับความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรปริมาตร 10 ไมโครลิตร ลงในสารละลายผสมระหว่าง EDTA-CT-MA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตรกับ สารละลาย  $Mn^{2+}$  ความเข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 ไมโครลิตรในสภาวะที่ pH 10 นำไปตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน PhotoMetrix พบว่าค่าสีแดงการดูดกลืนแสงของ EDTA-CT-MA-AgNPs กับ  $Mn^{2+}$  ก่อนและหลังเติมไอออนบวกอื่น ๆ ที่มีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง  $\pm 5$  พบว่าการใช้อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  สามารถทนการรบกวนจาก  $Ni^{2+}$  ได้สูงสุด 18 เท่า ในขณะที่สามารถทนการรบกวนจาก  $Pb^{2+}$   $Fe^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  ได้เพียงแค่ 4 เท่า นั่น ความสามารถทนการรบกวนในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ของไอออนบวกต่าง ๆ ดังแสดงในตาราง 3 อย่างไรก็ตามเราสามารถนำ EDTA-CT-MA-AgNPs ในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ในน้ำดื่มได้ เนื่องจากไอออนบวก  $Pb^{2+}$   $Fe^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  มีปริมาณที่น้อยมากในน้ำดื่ม ไม่สามารถรบกวนการตรวจ  $Mn^{2+}$  ในน้ำดื่มได้

ตาราง 3 ไอออนบวกที่มีการรบกวนการจับกันของ  $Mn^{2+}$  กับ อนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs

ไอออนชนิดต่าง ๆ	จำนวนเท่าของโมลไอออนต่าง ๆ ต่อ $Mn^{2+}$ ที่สามารถทนต่อการรบกวน
$Pb^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$	4
$Cu^{2+}$	7
$Cr^{3+}$ , $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$	10
$Fe^{3+}$	15
$Ni^{2+}$	18

## 7. ศึกษาแนวทางการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ $Mn^{2+}$ ที่ pH10 ในตัวอย่างน้ำดื่ม โดยใช้เทคนิคสมาร์ทโฟน

จากการประยุกต์อนุภาคนาโนเงินเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ที่ pH10 ในตัวอย่างน้ำดื่มด้วยเทคนิคการเติมสารละลายมาตรฐานลงในสารละลายตัวอย่างน้ำดื่ม

เลือกตัวอย่างน้ำดื่ม 2 ชนิดโดยตัวอย่าง 1 เติมความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$   $2 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตรตัวอย่างที่ 2 ความเข้มข้น  $4 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร นำไปตรวจวัดด้วยแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ในสมาร์ตโฟนทำการทดลอง 3 ครั้ง พบว่าค่าความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่ตรวจวัดได้ในสารละลายตัวอย่างน้ำมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป โดยปริมาณ  $Mn^{2+}$  ที่ตรวจวัดได้ ดังแสดงในตาราง 4 โดยตัวอย่างที่ 1 มีค่า %recovery ที่ได้คือ 102.5 และค่า %RSD คือ 2.5 ตัวอย่างที่ 2 มีค่า %recovery ที่ได้คือ 105 และค่า %RSD คือ 5.0 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ยอมรับได้

ตาราง 4 ปริมาณ  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำดื่ม ที่ใช้ EDTA-CT-MA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี โดยใช้เทคนิคสมาร์ตโฟน

ตัวอย่าง	ปริมาณ $Mn^{2+}$ ที่เติม	ปริมาณ $Mn^{2+}$ ที่ตรวจวัดได้	%recovery (n=3)	%RSD (n=3)
ตัวอย่าง1	$2 \times 10^{-4}$	( $\pm 0.21$ ) $2.05 \times 10^{-4}$	102.5	2.5
ตัวอย่าง2	$4 \times 10^{-4}$	( $\pm 0.25$ ) $4.20 \times 10^{-4}$	105	5.0

## บทที่ 5

### สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วย EDTA CT และ MA เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิวบนอนุภาคนาโนเงิน โดยนำอนุภาคนาโนเงินที่ EDTA-CT-MA-AgNPs ที่ pH 10 ที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้กับสมารท์โฟนร่วมกับแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับกาวิเคราะห์  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างน้ำดื่มได้จากการเปลี่ยนสีของสารละลาย โดยมีการสรุปผลการวิจัยดังนี้

สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วย EDTA CT และ MA ที่อัตราส่วน 4:1:1 อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้จะเป็นสารละลายสีเหลืองเข้ม มีความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของ Surface plasmon resonance เท่ากับ 403 นาโนเมตร สามารถยืนยันหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งพบว่า พบหมู่ฟังก์ชันของตัวดัดแปลงพื้นผิวอิสระ ที่มีค่าการดูดกลืนช่วงเลขคลื่นใกล้เคียงกัน แต่เมื่ออยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินจะมีค่าที่สูงกว่าเนื่องจากมีสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกัน ผลการทดสอบการจับ  $Mn^{2+}$  ที่ pH ตั้งแต่ 3-10 พบว่าที่ pH 3-4 อนุภาคนาโนเงินจับกับไอออนบวกทุกไอออนที่ใช้ศึกษา โดยเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองเป็นเขียวและสีแดง ไม่เกิดการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจง ที่ pH 5-8 อนุภาคนาโนเงินจับกับไอออนบวกบางไอออน โดยไม่เกิดการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงเช่นกัน มีการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง และที่ pH 9 นั้นอนุภาคนาโนเงินจับกับไอออนบวกเพียงแค่  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  และ  $Ni^{2+}$  ซึ่งลดจำนวนไอออนที่จับกับอนุภาคนาโนได้ แสดงว่า เมื่อเพิ่มค่า pH จะทำให้อนุภาคนาโนเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงมากขึ้น เป็นเพราะตัวดัดแปลงพื้นผิวที่อยู่บนอนุภาคนาโนมีความสามารถจับกับไอออนบวกที่แตกต่างกัน ที่ pH ต่างกัน และที่ pH 10 อนุภาคนาโนเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  เพียงชนิดเดียว โดยเปลี่ยนสีสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง แสดงว่าที่ pH 10 อนุภาคนาโนเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ  $Mn^{2+}$  เพียงไอออนเดียว โดยเมื่อนำไปตรวจวัดโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ที่ความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร พบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร ลดลงและเกิดพีคใหม่ที่ 620 นาโนเมตร สอดคล้องกับการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง แสดงว่า  $Mn^{2+}$  เหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคนาโนเงิน ผ่านการที่  $Mn^{2+}$  เกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์กับลิแกนด์ที่ผิวของอนุภาคนาโนเงิน จึงทำให้อนุภาคนาโนเงินมีขนาดใหญ่ขึ้นจึงดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นที่ 620 นาโนเมตร แต่ไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ๆ ไม่เกิดการเหนี่ยวนำ โดย เวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  พบว่าค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง

2-10 นาที โดยหลังจาก 10 นาที จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนแสง โดยมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ สอดคล้องกับสีของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลงสีที่ไม่แตกต่างกัน จะเห็นว่าหลัง 10 นาที ทั้งสองความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ อย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ด้วย EDTA-CT-MA-AgNPs ที่เวลา 10 นาทีเป็นเวลาที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$

จากผลการไทเทรตโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 403 นาโนเมตร มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณอนุภาคนาโนลดลงและเกิดฟิสิกส์ที่ความยาวคลื่นประมาณ 620 นาโนเมตร สอดคล้องกับสารละลายของอนุภาคนาโนเงินที่มีการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง ได้เป็นกราฟระหว่างผลต่างของค่าการดูดกลืน การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป พบว่าค่าความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ช่วง  $5.8 \times 10^{-5}$  ถึง  $2 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9924 โดยมีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ คือ  $5.9 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถหาปริมาณได้ คือ  $6 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร และผลจากการใช้สมาร์ตโฟนร่วมกับแอปพลิเคชัน PhotoMetrix โดยเนื่องจากสารละลายมีการเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีส้มแดง จึงได้มีการเลือกใช้ค่าสีแดง (R) ที่มีความเข้มแปรตามปริมาณ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป พบว่าความเข้มของสีแดงที่เพิ่มขึ้นมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ในช่วง  $4.8 \times 10^{-5}$  ถึง  $2 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9761 มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจพบได้ เท่ากับ  $2.8 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถหาปริมาณได้ เท่ากับ  $3.2 \times 10^{-5}$  โมลต่อลิตร จึงยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดนี้ สามารถประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงสำหรับการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ผลการรบกวนของไอออนต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ EDTA-CT-MA-AgNPs กับ  $Mn^{2+}$  พบว่าค่าสีแดงการดูดกลืนแสงของ EDTA-CT-MA-AgNPs กับ  $Mn^{2+}$  ก่อนและหลังเติมไอออนบวกอื่น ๆ ที่มีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง  $\pm 5$  พบว่าการใช้อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  สามารถทนการรบกวนจาก  $Ni^{2+}$  ได้สูงสุด 18 เท่า ในขณะที่สามารถทนการรบกวนจาก  $Pb^{2+}$   $Fe^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  ได้เพียงแค่ 4 เท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามเราสามารถนำ EDTA-CT-MA-AgNPs ในการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ในน้ำดื่มได้ เนื่องจากไอออนบวก  $Pb^{2+}$   $Fe^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  มีปริมาณที่น้อยมากในน้ำดื่ม ไม่สามารถรบกวนการตรวจวัด  $Mn^{2+}$  ในน้ำดื่มได้

จากการประยุกต์อนุภาคนาโนเงินเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ  $Mn^{2+}$  ที่ pH10 ในตัวอย่างน้ำดื่ม 2 ชนิด พบว่าค่าความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่ตรวจวัดได้ในสารละลายตัวอย่างน้ำมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นของ  $Mn^{2+}$  ที่เติมลงไป โดยตัวอย่างที่ 1 มีค่า %recovery

ที่ได้คือ 102.5 และค่า %RSD คือ 2.5 ตัวอย่างที่ 2 มีค่า %recovery ที่ได้คือ 105 และค่า %RSD คือ 5.0 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ยอมรับได้จึงสรุปได้ว่าอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้น สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับสมาร์ตโฟนร่วมกับแอปพลิเคชัน PhotoMetrix ในการวิเคราะห์หาปริมาณ  $Mn^{2+}$  ได้จากการเปลี่ยนสีของสารละลาย จึงนับได้ว่าเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการวิเคราะห์ที่สามารถทำได้รวดเร็ว สะดวก ราคาถูก สามารถนำไปใช้ในภาคสนามได้ และการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนี้สามารถทำได้ง่าย และได้อนุภาคนาโนที่มีความเสถียร จึงสามารถนำไปต่อยอดและนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์  $Mn^{2+}$  ในตัวอย่างชนิดอื่น ๆ ได้ต่อไป

สำหรับการนำงานวิจัยไปประยุกต์ใช้ ผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะว่า ควรใช้แอปพลิเคชัน PhotoMetrix ในระบบปฏิบัติการ android จะมีฟังก์ชันให้เลือกใช้ได้มากกว่า และการพิสูจน์การเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนเงิน EDTA-CT-MA-AgNPs สามารถยืนยันได้โดยใช้เทคนิคอื่น ๆ เพิ่มเติม ยกตัวอย่างเช่น เทคนิค Dynamic light scattering (DSL) เทคนิคภาพถ่าย TEM และเทคนิคภาพถ่าย SEM โดยเทคนิคดังกล่าวจะแสดงการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคนาโนเงินเมื่อเกิดการรวมตัวกันได้อย่างชัดเจนมากยิ่งขึ้น

## บรรณานุกรม

- Beyene, H. D., Werkneh, A. A., Bezabh, H. K., & Ambaye, T. G. (2017). Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 13, 18-23.
- Bothra, S., Kumar, R., Kuwar, A., Singh, N., & Sahoo, S. (2015). Cu<sup>2+</sup>-driven selective colorimetric sensing of iodide ions and AND logic gate using citrate-capped AgNPs. *Materials Letters*, 145.
- Chompoosor, a. (2013). Gold nanostructures: synthesis and applications for Cancer therapy. *KKU Science Journal* 41(4), 859-872.
- Gao, Y., Xin, J., Shen, Z., Pan, W., Li, X., & Wu, A. (2013). A new rapid colorimetric detection method of Mn<sup>2+</sup> based on tripolyphosphate modified silver nanoparticles. *Sensors and Actuators B Chemical*, 181, 288-293.
- Gulfen, M., Ozdemir, A., Lin, J. L., & Chen, C. H. (2018). Investigation of manganese(II)-insulin complexes using electrospray ionization mass spectrometry. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120(Pt A), 557-565.
- Han, C., Zhang, L., & Li, H. (2009). Highly selective and sensitive colorimetric probes for Yb<sup>3+</sup> ions based on supramolecular aggregates assembled from  $\beta$ -cyclodextrin-4,4'-dipyridine inclusion complex modified silver nanoparticles. *Chemical Communications*(24), 3545-3547.
- Hariharan, P. S., & Anthony, S. P. (2015). Substitutional group dependent colorimetric/fluorimetric sensing of Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions by simple Schiff base chemosensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1658-1665.
- Heera, P., & Shanmugam, S. (2015). Nanoparticle characterization and Application: An overview. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(8), 379-386.
- Helfer, G. A., Magnus, V. S., Böck, F. C., Teichmann, A., Ferrão, M. F., & Costa, A. B. d. (2017). PhotoMetrix: An application for Univariate calibration and Principal



- components analysis using colorimetry on Mobile devices. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 328-335.
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13, 2638-2650.
- Jankovic, J. (2005). Searching for a relationship between manganese and welding and Parkinson's disease. *Neurology*, 64(12), 2021-2028.
- Kajikawa, K. (2018). Sensing Based on Localized Surface Plasmon Resonance in Metallic Nanoparticles *Nanoparticle Technology Handbook* (pp. 631-633): Elsevier.
- Karami, C., & Taher, M. A. (2018). Colorimetric sensor of Cobalt Ions in aqueous solution using Gold nanoparticles modified with Glycyrrhizic acid. *Plasmonics*, 13(4), 1315-1323.
- Kim, Y., Johnson, R. C., & Hupp, J. T. (2001). Gold Nanoparticle-Based Sensing of "Spectroscopically Silent" Heavy Metal Ions. *Nano Letters*, 1(4), 165-167.
- Kumar, & Anthony, S. (2014). Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 31-36.
- Li, H., Cui, Z., & Han, C. (2009). Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni<sup>2+</sup> ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(1), 87-92.
- Li, X., Li, J., Ling, J., Wang, C., Ding, Y., Chang, Y., . . . Cai, J. (2020). A smartphone-based bacteria sensor for rapid and portable identification of forensic saliva sample. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 320, 128303.
- Michalke, B. (2004). Manganese speciation using capillary electrophoresis–ICP-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1050(1), 69-76.
- Mindell, E. (1985). *Your mineral essentials :Manganese* Earl Mindell's Vitamin Bible for the Twenty-First Century.
- Mogilevsky, G., Hartman, O., Emmons, E. D., Balboa, A., DeCoste, J. B., Schindler, B. J., . . . Karwacki, C. J. (2014). Bottom-Up synthesis of anatase nanoparticles with Graphene domains. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(13), 10638-10648.
- Najeeb, M., Zaman, M., Niaz, A., Nawaz, M., Arain, M., & Shah, K. (2018). A simple

- colorimetric method for the detection of  $Mn^{2+}$  based on the catalytic oxidation ability of silver nanoparticles. *Materials Research Express*, 5.
- Petdum, A., Panchan, W., Swanglap, P., Sirirak, J., Sooksimuang, T., & Wanichacheva, N. (2018). "Turn-ON" [5]helicene-based fluorescence sensor with very large Stokes shift for highly selective detection of  $Ag^+$  and AgNPs. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 862-870.
- Pourjavid, M. R., Arabieh, M., Yousefi, S. R., & Akbari Sehat, A. (2016). Interference free and fast determination of manganese(II), iron(III) and copper(II) ions in different real samples by flame atomic absorption spectroscopy after column graphene oxide-based solid phase extraction. *Microchemical Journal*, 129, 259-267.
- Qi, Y.-X., Qu, Z.-b., Wang, Q.-X., Zhang, M., & Shi, G. (2017). Nanomolar sensitive colorimetric assay for  $Mn^{2+}$  using cysteic acid-capped silver nanoparticles and theoretical investigation of its sensing mechanism. *Analytica Chimica Acta*, 980, 65-71.
- Quintana, M., Klouda, A. D., Gondikas, A., Ochsenkühn-Petropoulou, M., & Michalke, B. (2006). Analysis of size characterized manganese species from liver extracts using capillary zone electrophoresis coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (CZE-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 172-180.
- Raju, V., Selva Kumar, R., Tharakeswar, Y., & Ashok Kumar, S. K. (2019). A multifunctional Schiff-base as chromogenic chemosensor for  $Mn^{2+}$  and fluorescent chemosensor for  $Zn^{2+}$  in semi-aqueous environment. *Inorganica Chimica Acta*, 493, 49-56.
- Roushani, M., Saedi, Z., Hamdi, F., & Dizajdizi, B. Z. (2017). Preparation an electrochemical sensor for detection of manganese (II) ions using glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotube-chitosan-ionic liquid nanocomposite decorated with ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 804, 1-6.
- Sajed, S., Arefi, F., Kolahdouz, M., & Sadeghi, M. A. (2019). Improving sensitivity of mercury detection using learning based smartphone colorimetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 298, 126942.

- Sangsin, S., Srivilai, P., & Tongraung, P. (2021). Colorimetric detection of Cr<sup>3+</sup> in dietary supplements using a smartphone based on EDTA and tannic acid-modified silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 246.
- Shahvar, A., Shamsaei, D., & Saraji, M. (2020). A portable smartphone-based colorimetric sensor for rapid determination of water content in ethanol. *Measurement*, 150, 107068.
- Wang, Y., & Xia, Y. (2004). Bottom-Up and Top-Down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. *Nano Letters*, 4(10), 2047-2050.
- Wei, J., Chen, J., Yue, G., Hu, L., Zhao, D., Zhu, J., . . . Zhao, P. (2018). Development of a novel tridentate ligand for colorimetric detection of Mn<sup>2+</sup> based on AgNPs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202, 244-251.
- Xing, Y., Zhu, Q., Zhou, X., & Qi, P. (2020). A dual-functional smartphone-based sensor for colorimetric and chemiluminescent detection: A case study for fluoride concentration mapping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 319, 128254.
- Xu, X., Daniel, W. L., Wei, W., & Mirkin, C. A. (2010). Colorimetric Cu(2+) detection using DNA-modified gold-nanoparticle aggregates as probes and click chemistry. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 6(5), 623-626.
- Zhou, Y., Dong, C.-K., Han, L. L., Yang, J., & Du, X.-W. (2016). Top-Down preparation of active cobalt oxide catalyst. *ACS Catalysis*, 6(10), 6699-6703.
- Zhou, Y., Zhao, H., Li, C., He, P., Peng, W., Yuan, L., . . . He, Y. (2012). Colorimetric detection of Mn<sup>2+</sup> using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe. *Talanta*, 97, 331-335.
- กระทรวงสาธารณสุข. (2541). แบนทำยประกาศกระทรวงสาธารณสุข เรื่องสารอาหารที่แนะนำให้บริโภคประจำวันสำหรับคนไทยอายุตั้งแต่ 6 ปีขึ้นไป.  
<http://www.ratchakitcha.soc.go.th/DATA/PDF/2541/D/047/23.PDF>.
- กระทรวงสาธารณสุข. (2543). น้ำแร่ธรรมชาติ.

[http://food.fda.moph.go.th/law/data/announ\\_moph/P199.pdf](http://food.fda.moph.go.th/law/data/announ_moph/P199.pdf).

สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา. (2548). ข้อกำหนดการใช้ส่วนประกอบที่สำคัญของ  
ผลิตภัณฑ์เสริมอาหารชนิดวิตามินและแร่ธาตุ.

[http://food.fda.moph.go.th/law/data/announ\\_fda/034ntffda\\_Use\\_of\\_Vit&Min\\_in\\_Food\\_Supplement.pdf](http://food.fda.moph.go.th/law/data/announ_fda/034ntffda_Use_of_Vit&Min_in_Food_Supplement.pdf).





## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ลลิตา แदनชนบ
วัน เดือน ปี เกิด	1 ตุลาคม 2538
สถานที่เกิด	สกลนคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2557 สกลราชวิทยานุกูล พ.ศ.2561 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	326 หมู่ 17 ต.อากาศ อ.อากาศอำนวย จ.สกลนคร 47170

