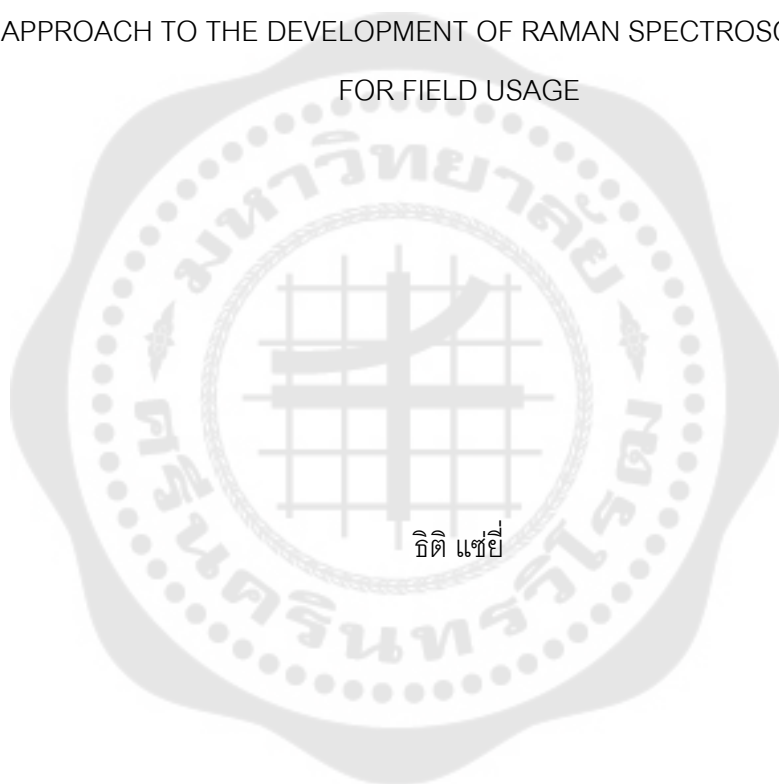




แนวทางการพัฒนาระบบรามานสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม  
AN APPROACH TO THE DEVELOPMENT OF RAMAN SPECTROSCOPY SYSTEM  
FOR FIELD USAGE



ฉัตรชัย

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

2565

แนวทางการพัฒนาระบบमानสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

AN APPROACH TO THE DEVELOPMENT OF RAMAN SPECTROSCOPY SYSTEM  
FOR FIELD USAGE



THITI SAEYEE

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

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2022

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญาานิพนธ์

เรื่อง

แนวทางการพัฒนาระบบรามาณสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม

ของ

ธิตี แซ่ยี่

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์

ที่ปรึกษาหลัก

ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรจุมิ วิจารณ์)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประธาน บุรณศิริ)

ที่ปรึกษาร่วม

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวรรณ พลายพิชิต)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โชคชัย พุทธิรักษา)

ชื่อเรื่อง	แนวทางการพัฒนาระบบรามานสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม
ผู้วิจัย	ธิตติ แซ่ยี่
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2565
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุรวุฒิ วิจารณ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุวรรณ พลายุพิชิต

รามานสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุล โดยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ในห้องปฏิบัติการปกติแล้วมีขนาดใหญ่ยากต่อการพกพาไปใช้ในภาคสนาม และปัจจุบันก็มีเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์แบบพกพา ซึ่งสะดวกกว่าแต่มีราคาแพง เนื่องจากติดตั้งอุปกรณ์เพิ่มเติมเพื่อให้สเปกตรัมที่ได้มีคุณภาพมากที่สุด ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ที่มีขนาดกะทัดรัดเหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในภาคสนาม และประกอบไปด้วยอุปกรณ์ที่จำเป็นเท่านั้น แต่วิธีนี้ทำให้มีสัญญาณรบกวนมหาศาลจากสภาพแวดล้อม ด้วยสาเหตุนี้จึงนำโปรแกรมที่มีอัลกอริทึมในการลดสัญญาณรบกวนนำมาประยุกต์ใช้ร่วม โดยใช้โปรแกรม Vancouver Raman algorithm เพื่อลดสัญญาณรบกวน และเพื่อให้เครื่องมีขนาดเล็กสะดวกต่อการพกพา การปรับระยะโฟกัสให้สั้นลงนั้นส่งผลโดยตรงกับขนาดเครื่อง จึงทำการเปรียบเทียบ objective lens ที่มีกำลังขยาย 10 เท่า, 20 เท่า, 40 เท่า และ 100 เท่าเพื่อหาระยะโฟกัสที่ดีที่สุด โดยมีสารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองทั้งหมด 6 ชนิดได้แก่พาราเซตามอล, แอสไพริน, แนฟทาลีน, อะซิโตน, เฮกเซน และโทลูอีน ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่ารามานสเปกตรัมที่วัดได้คลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลอยู่ในช่วง 0.00711-0.286 nm และเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของรามานสเปกตรัมกับฐานข้อมูลพบว่าสอดคล้องกันกับเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ที่ขายในเชิงพาณิชย์ ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าแนวทางการพัฒนาเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์เพื่อใช้ในภาคสนามนั้นเหมาะสมและเชื่อถือได้

คำสำคัญ : รามานสเปกโทรสโกปี, รามานสเปกโตรมิเตอร์แบบพกพา, การลดสัญญาณรบกวนด้วยอัลกอริทึม

Title	AN APPROACH TO THE DEVELOPMENT OF RAMAN SPECTROSCOPY SYSTEM FOR FIELD USAGE
Author	THITI SAEYEE
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2022
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Surawut Wicharn
Co Advisor	Assistant Professor Dr. Suwan Plaipichit

Raman spectroscopy is a technique used to analyze the structure of molecules. Raman spectrometers in laboratories are usually large and difficult to carry in the field, but there is now a portable Raman spectrometer. This is more convenient, but expensive as it has additional equipment to provide the highest quality spectrum. Therefore, researchers are interested in developing a compact Raman spectrometer suitable for use in the field that consists only of the necessary equipment. However, in this way, there will be a lot of background noise. For this reason, a program with an algorithm to remove noise is applied together. Using the Vancouver Raman algorithm to reduce noise and make the device compact and easy to carry, the adjustment of the focal length of the lens to reduce the direct effect of making the device smaller. Therefore, objective lenses with 10x, 20x, 40x, and 100x magnification were compared to determine the best focusing distance. There were six samples used in the experiment: paracetamol, aspirin, naphthalene, acetone, hexane, and toluene. The results show that the measured Raman spectra deviated from the database and are in the range of 0.00711-0.286 nm, and when comparing the structure of Raman spectra with databases, it was found to be consistent with that of commercially available Raman spectrometers. This indicates that the development of Raman spectrometers for use in the field is suitable and reliable.

Keyword : Raman scattering, Compact Raman spectroscopy, Vancouver Raman algorithm

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์ได้ด้วยการให้คำแนะนำจากอาจารย์ที่ปรึกษาผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรวุฒิ วิจารณ์ และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวรรณ พลายพิชิต รวมทั้งคณะกรรมการผู้ควบคุมปริญญาานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โชคชัย พุทธรักษา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประธาน บุรณศิริ ที่ได้ให้ข้อคิดและความรู้ในการนำมาประยุกต์ใช้ให้ปริญญาานิพนธ์เล่มนี้มีเนื้อหาที่ครบถ้วนและถูกต้อง ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ ขอขอบคุณคณาจารย์และกรรมการบริหารหลักสูตรสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒทุกท่าน ที่ได้มอบความรู้แก่ผู้วิจัยจนถึงปัจจุบัน ผู้วิจัยขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่อุดหนุนการวิจัยทำให้งานสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และสุดท้ายนี้ ขอขอบคุณเพื่อนๆและพี่ๆ ที่ให้กำลังใจเสมอมา รวมถึงอีกหลายท่านที่ไม่ได้กล่าวนามไว้ ณ ที่นี้

ฉัตรีย์ แซ่ฮี้

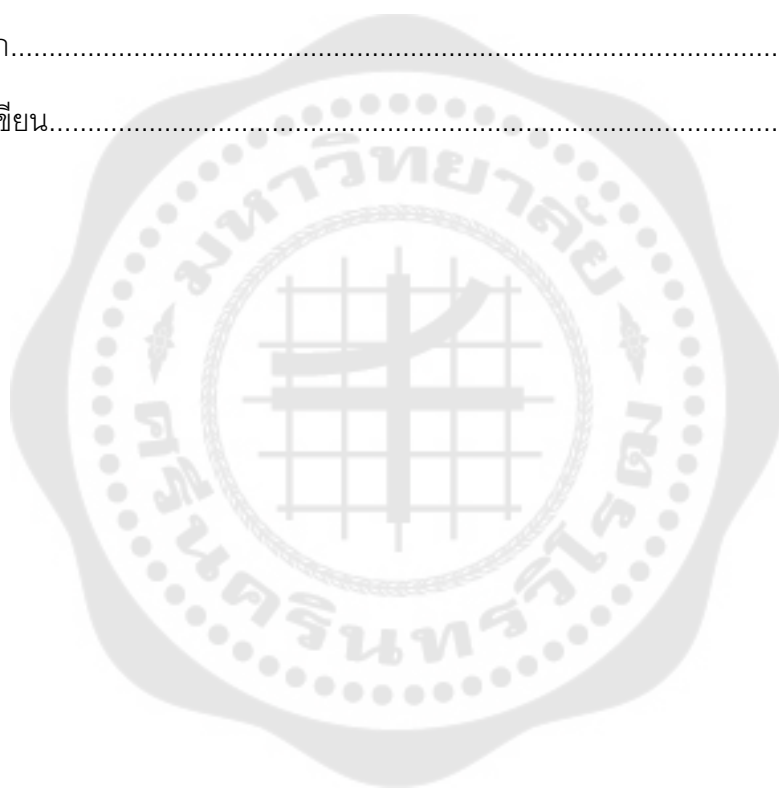
## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ .....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	13
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	13
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	14
1.3 ประโยชน์ที่จะได้รับ.....	14
1.4 สถานที่ทำการวิจัย.....	14
1.5 ขอบเขตของงานวิจัย.....	14
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	15
2.1 เทคนิคทางรามาน (Raman Spectroscopy) .....	15
2.1.1 รามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับ (Backscattering Raman spectroscopy) .....	17
2.1.2 ช่วงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic spectrum) .....	18
2.2 กฎการเลือก (Selection rule) .....	19
2.3 การสั่นของโมเลกุล (Molecular vibration) .....	20
2.4 สัญญาณรามาน (Raman spectrum).....	21
2.5 Vancouver Raman Algorithm .....	24



2.5.1 Fluorescence subtraction Algorithm .....	24
2.5.2 Improved Modified Multi-Polynomial Fitting (I-ModPoly) .....	24
2.6 สารตัวอย่าง .....	26
2.6.1 พาราเซตามอล (Paracetamol).....	27
2.6.2 แอสไพริน (Aspirin).....	27
2.6.3 แนฟทาลีน (Naphthalene).....	27
2.6.4 อะซิโตน (Acetone).....	27
2.6.5 เฮกเซน (N-Hexane).....	27
2.6.6 โทลูอีน (Toluene).....	27
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review) .....	28
บทที่ 3 วิธีการวิจัย.....	30
3.1 การออกแบบการทดลอง .....	30
3.2 ขั้นตอนเตรียมการดำเนินงาน.....	33
3.3 วิเคราะห์สารตัวอย่าง .....	33
บทที่ 4 ผลการวิจัย .....	34
4.1 เปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายแตกต่างกัน .....	34
4.2 รามานสเปกตรัมของสารตัวอย่าง.....	35
4.2.1 พาราเซตามอล.....	35
4.2.2 แอสไพริน .....	36
4.2.3 แนฟทาลีน .....	37
4.2.4 อะซิโตน.....	38
4.2.5 เฮกเซน.....	39
4.2.6 โทลูอีน .....	40

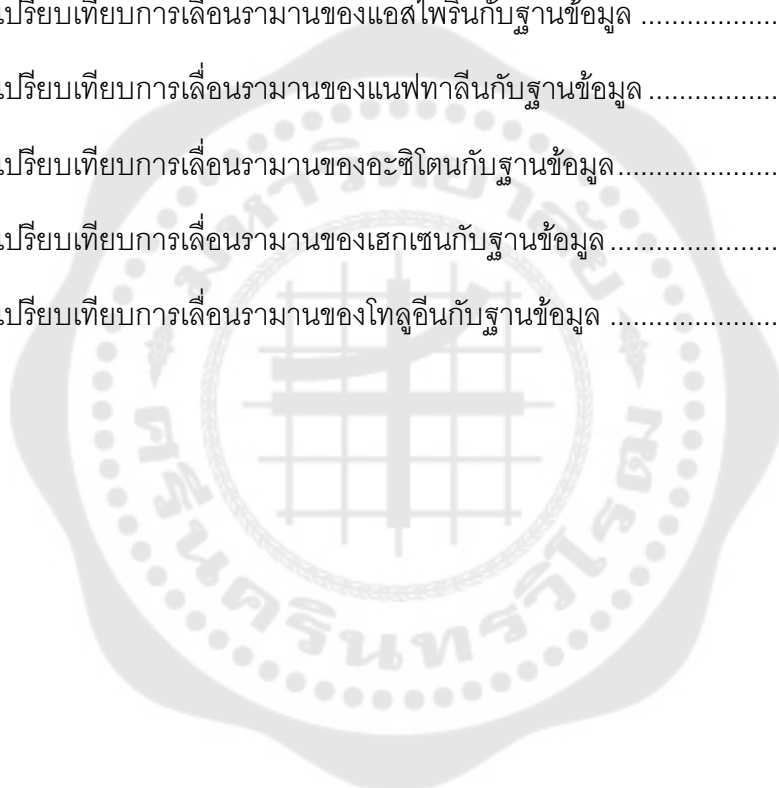
4.3 เปรียบเทียบการเลื่อนรามาณกับฐานข้อมูล .....	41
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ .....	44
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	44
5.2 อภิปรายผลการวิจัย .....	44
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	45
บรรณานุกรม .....	47
ภาคผนวก.....	49
ประวัติผู้เขียน.....	55



## สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 ข้อดีและข้อเสียของรามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับและแบบส่งผ่าน.....	17
ตาราง 2 ความแตกต่างระหว่าง Raman spectroscopy และ IR spectroscopy.....	18
ตาราง 3 เปรียบเทียบการเลือนรามานของพาราเซตามอลกับฐานข้อมูล.....	41
ตาราง 4 เปรียบเทียบการเลือนรามานของแอสไพรินกับฐานข้อมูล .....	41
ตาราง 5 เปรียบเทียบการเลือนรามานของแอฟทาลีนกับฐานข้อมูล .....	42
ตาราง 6 เปรียบเทียบการเลือนรามานของอะซิโตนกับฐานข้อมูล.....	42
ตาราง 7 เปรียบเทียบการเลือนรามานของเฮกเซนกับฐานข้อมูล .....	43
ตาราง 8 เปรียบเทียบการเลือนรามานของโทลูอีนกับฐานข้อมูล .....	43



## สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพประกอบ 1 แสดงการเกิด scattering แบบต่างๆ.....	16
ภาพประกอบ 2 เปรียบเทียบการเปลี่ยนระดับพลังงานของการกระเจิงแบบ Rayleigh scattering, Stokes Raman scattering และ Anti-Stokes Raman scattering .....	16
ภาพประกอบ 3 การสั่นของโมเลกุลรูปแบบต่างๆ.....	21
ภาพประกอบ 4 Diagram ของโปรแกรม I-modPoly.....	25
ภาพประกอบ 5 แผนภาพเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ .....	31
ภาพประกอบ 6 ภาพถ่ายการวางอุปกรณ์ .....	31
ภาพประกอบ 7 เลเซอร์สีเขียว ความยาวคลื่น 532.15 nm 100 mw .....	32
ภาพประกอบ 8 Objective Lens Newport กำลังขยาย 20 เท่า.....	32
ภาพประกอบ 9 เปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายต่างกัน .....	34
ภาพประกอบ 10 รามานสเปกตรัมของพาราเซตามอล.....	35
ภาพประกอบ 11 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของพาราเซตามอล .....	35
ภาพประกอบ 12 รามานสเปกตรัมของแอสไพริน.....	36
ภาพประกอบ 13 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของแอสไพริน.....	36
ภาพประกอบ 14 รามานสเปกตรัมของแนฟทาลิน .....	37
ภาพประกอบ 15 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของแนฟทาลิน .....	37
ภาพประกอบ 16 รามานสเปกตรัมของอะซีโตน.....	38
ภาพประกอบ 17 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของอะซีโตน .....	38
ภาพประกอบ 18 รามานสเปกตรัมของเฮกเซน .....	39
ภาพประกอบ 19 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของเฮกเซน .....	39
ภาพประกอบ 20 รามานสเปกตรัมของโทลูอีน.....	40

ภาพประกอบ 21 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของโกลด์อิน..... 40

ภาพประกอบ 22 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 1..... 50

ภาพประกอบ 23 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 2..... 51

ภาพประกอบ 24 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 3..... 52

ภาพประกอบ 25 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 4..... 52

ภาพประกอบ 26 อธิบายโปรแกรมเขียนกราฟรามานสเปกตรัม ..... 54



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

รามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีหรือโครงสร้างของโมเลกุล เกิดจากการยิงอนุภาคโฟตอนไปกระทบกับวัสดุที่ต้องการ โมเลกุลของวัสดุจะถูกกระตุ้นทำให้เกิดการกระเจิงแบบรามาน (Raman & Krishnan, 1928) เป็นเทคนิคที่สามารถประยุกต์ใช้กับวัสดุที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊สได้ (Drescher & Kneipp, 2012) อีกทั้งยังมีข้อได้เปรียบด้านการเตรียมสารตัวอย่างที่น้อยกว่า IR spectroscopy แต่เนื่องจากเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ นั้นมีต้นทุนการผลิตที่สูงและมีข้อจำกัดด้านขนาด ที่ยากต่อการพกพาเพื่อนำไปใช้ในภาคสนาม

เทคนิครามานสเปกโตรสโกปีได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ประยุกต์ใช้ทางเภสัชกรรมวิเคราะห์องค์ประกอบของยา ด้านนิติเวชศาสตร์ใช้หาสารเจือปนในน้ำ จำแนกสารเสพติด ตรวจสอบวัตถุระเบิด สำหรับธรณีวิทยาใช้จำแนกประเภทของอัญมณี และใช้มากในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษ เส้นใย อุตสาหกรรมเซมิคอนดักเตอร์และไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ในด้านตรวจสอบจุดบกพร่อง

รามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับ (Backscattering Raman spectroscopy) เป็นเทคนิครวบรวมสัญญาณที่อยู่ด้านเดียวกับแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งเหมาะสมกับการวิเคราะห์ทางเคมี โดยไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่าง ใช้จำนวนสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อยก็สามารถทราบผลวิเคราะห์ทางเคมีได้ และสามารถประยุกต์ใช้กับสารตัวอย่างได้หลากหลายประเภท เนื่องจากใช้งานได้สะดวกกว่ารามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน (Transmission Raman spectroscopy) ที่มีข้อจำกัดหลายด้านเช่นขนาดสารตัวอย่าง และขนาดของเครื่องที่ไม่เหมาะสมกับการพกพาเพื่อใช้งานภาคสนาม ดังนั้นเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับจึงเป็นเทคนิคที่มีตรงตามจุดประสงค์ที่ต้องการ ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาและออกแบบแนวทางการพัฒนาระบบรามานสเปกโตรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนามเพื่อใช้เป็นเครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ทางเคมี (แก้วใจจง, 2561)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาและออกแบบแนวทางการพัฒนาระบบรามาโนสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม
- 1.2.2 สามารถวิเคราะห์สัญญาณรามาโนของสารตัวอย่างโดยนำแนวทางการพัฒนาระบบรามาโนสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนามมาประยุกต์ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## 1.3 ประโยชน์ที่จะได้รับ

- 1.3.1 ได้รับความรู้และเข้าใจทฤษฎีรามาโนสเปกโทรสโกปี
- 1.3.2 มีความสามารถในการพัฒนาและประยุกต์ระบบรามาโนสเปกโทรสโกปี
- 1.3.3 ได้แนวทางการพัฒนาระบบรามาโนสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม

## 1.4 สถานที่ทำการวิจัย

- 1.4.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

## 1.5 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.5.1 ศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับเครื่องรามาโนสเปกโทรสโกปีแบบกระเจิงกลับ
- 1.5.2 ออกแบบแนวทางการพัฒนาระบบรามาโนสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อระบุสัญญาณรามาโนของสารตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และได้นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

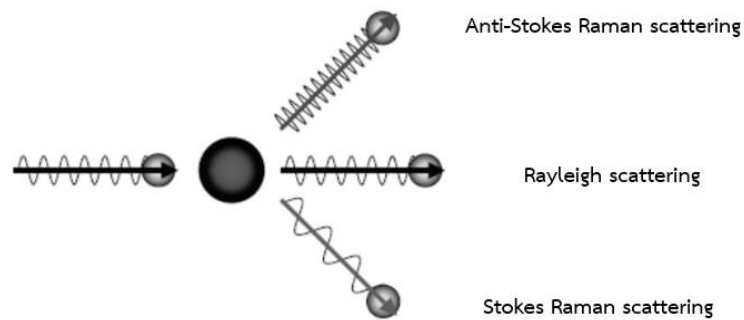
- 1.เทคนิคทางรามาน
- 2.กฎการเลือก
- 3.การสั่นของโมเลกุล
- 4.สัญญาณรามาน
- 5.Vancouver Raman Algorithm

#### 2.1 เทคนิคทางรามาน (Raman Spectroscopy)

ปรากฏการณ์การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering) ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1928 โดย Sir C.V. Raman เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อโฟตอน (Photon) ตกกระทบบนวัตถุ ทำให้อิเล็กตรอนภายในดูดกลืนพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ในสถานะเสมือน (Virtual state) ถ้าโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นกลับสู่สภาวะปกติ (Schroder, 2008) จะเกิดการคายพลังงานออกมา ทำให้เกิดการกระเจิงของแสง 2 แบบ ได้แก่ การกระเจิงแสงแบบเรลีย์ (Rayleigh scattering) ซึ่งเกิดจากการที่อนุภาคโฟตอนชนกับโมเลกุลแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) โดยก่อนชนและหลังการชนจะไม่มี การสูญเสียพลังงาน ความถี่และความยาวคลื่นนั้นไม่เปลี่ยนแปลง แต่ก็มีอนุภาคโฟตอนบางส่วนที่กระเจิงออกมามีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปเรียกว่าการกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering) เกิดจากการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) โดยอนุภาคโฟตอนอาจมีการ ได้รับพลังงานจากโมเลกุล หรือสูญเสียพลังงานให้กับโมเลกุล ความถี่และความยาวคลื่นแตกต่างจากตอนเริ่มต้น

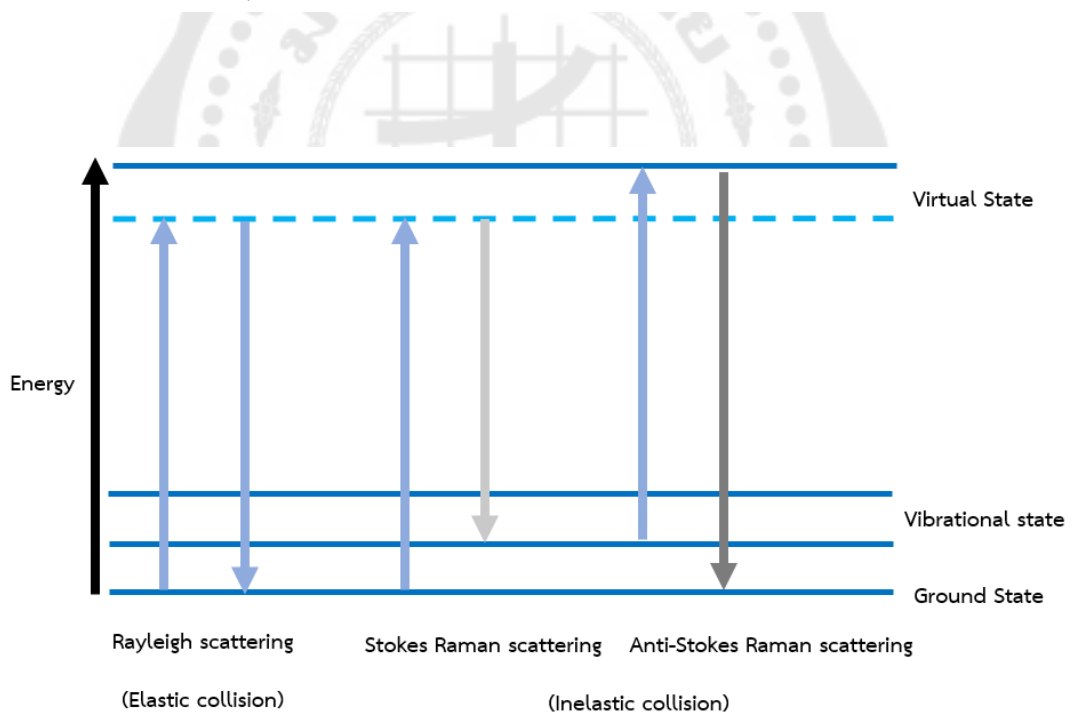
เมื่อโมเลกุลดูดกลืนพลังงานแล้วขึ้นไปสู่สถานะกระตุ้น และกลับมาที่สถานะพื้น แล้ว พลังงานที่คายนั้นมีค่าน้อยกว่าพลังงานที่รับเข้าไป เนื่องจากเสียพลังงานส่วนหนึ่งไปกับการ สั่นสะเทือนจะเรียกรวมการกระเจิงแบบนี้ว่าการกระเจิงแบบสโตคส์ (Stokes Raman scattering) ใน กรณีที่โมเลกุลมีการสั่นสะเทือนอยู่แล้วก่อนที่จะเกิดการกระเจิง สิ่งกระตุ้นให้เกิดการสั่นสะเทือน นั้นเป็นผลจากอุณหภูมि เมื่อขึ้นไปสู่สถานะกระตุ้นและพลังงานที่คายออกมานั้นมีค่ามากกว่า พลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปจะเรียกรวมการกระเจิงแบบนี้ว่า การกระเจิงแบบแอนติสโตคส์ (Anti-stokes Raman scattering)(Larkin, 2017)





ภาพประกอบ 1 แสดงการเกิด scattering แบบต่างๆ

ที่มา: วารสารเพื่อการวิจัยและพัฒนา องค์การเภสัชกรรม, 2561.รามาน สเปกโตรสโกปี : หลักการและการประยุกต์ใช้



ภาพประกอบ 2 เปรียบเทียบการเปลี่ยนระดับพลังงานของการกระเจิงแบบ Rayleigh scattering, Stokes Raman scattering และ Anti-Stokes Raman scattering

### 2.1.1 รามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับ (Backscattering Raman spectroscopy)

รามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับเป็นเทคนิคหลักสำหรับการตรวจสอบโครงสร้างของโมเลกุลมาเป็นเวลาหลายปี เลเซอร์จะยิงลำโฟตอนไปที่ตัวอย่างที่ต้องการวัดและโฟตอนที่กระเจิงกลับจะถูกโฟกัสกลับไปเครื่องตรวจจับ เลเซอร์สำหรับเทคนิครามานมีให้เลือกหลายแบบ ถูกจำแนกอย่างกว้างๆ ออกเป็นสามประเภทที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น: UV-lasers (ความยาวคลื่นน้อยกว่า 360 nm), Visible lasers (ความยาวคลื่นประมาณ 450 nm ถึง 660 nm) และ NIR lasers (ความยาวคลื่นในช่วง 785–1064 nm)(Banwell, 1994)

ตาราง 1 ข้อดีและข้อเสียของรามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับและแบบส่งผ่าน

ประเภทรามานสเปกโตรสโกปี	ข้อดี	ข้อเสีย
Backscattering Raman spectroscopy	ไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่าง	ใช้วัสดุสารเนื้อผสมได้ไม่ดีเท่า Transmission Raman
	ใช้จำนวนสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย	ตรวจจับที่พื้นผิวของสารตัวอย่างมากกว่าที่จุดศูนย์กลาง
	ใช้ได้กับสารที่เป็นเนื้อเดียวกัน	
Transmission Raman spectroscopy	ใช้จำนวนสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย	อาจได้รับผลกระทบจากการเรืองแสงโดยขึ้นอยู่กับสารตัวอย่าง
	วัดสารเนื้อผสมได้ดีกว่า Backscattering Raman	ตรวจจับที่จุดศูนย์กลางของสารตัวอย่างมากกว่าพื้นผิว

ที่มา: D.D. Le Pevelen, G.E. Tranter, in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), 2017

### 2.1.2 ช่วงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic spectrum)

สเปกตรัมอินฟราเรด (Infrared region) มีความถี่อยู่ในช่วง 300 GHz ถึง 400 THz มีความยาวคลื่นระหว่าง 700 nm ถึง 1 mm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่เกี่ยวข้องเกิดจากการสั่นของโมเลกุล (Vibration) (Haynes, Lide, & Bruno, 2016) ความแตกต่างของระดับพลังงานของการสั่น อยู่ในช่วง  $10^4 \text{ J mol}^{-1}$  โดยมีเทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- Raman spectroscopy
- IR spectroscopy

ตาราง 2 ความแตกต่างระหว่าง Raman spectroscopy และ IR spectroscopy

ประเภท spectroscopy	Raman	IR
หลักการ	การกระเจิงของแสง	การดูดกลืนแสง
ลักษณะการสั่น	เป็นการสั่นที่เกิดการเปลี่ยนแปลง polarizability	เป็นการสั่นที่เกิดการเปลี่ยนแปลง dipole moment
การเตรียมสารตัวอย่าง	ไม่จำเป็นต้องมีชั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง	ต้องมีการเตรียมสารตัวอย่างให้พร้อมสำหรับการตรวจวัด
อิทธิพลจากน้ำ	สามารถใช้กับสารละลายน้ำได้	น้ำจะรบกวนการตรวจวัด
ค่าใช้จ่าย	เครื่องมือมีราคาสูง	เครื่องมือถูกกว่าแบบ Raman

ที่มา : วารสารเพื่อการวิจัยและพัฒนา องค์การเภสัชกรรม, 2561.รามาน สเปกโตรสโกปี : หลักการและการประยุกต์ใช้

ข้อดีของรามานสเปกโตรสโกปี คือสามารถใช้กับวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีสามารถใช้ได้กับระบบที่มีน้ำเนื่องจากสัญญาณรามานของน้ำมีค่าต่ำ ไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่างเมื่อเทียบกับการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยวิธีอื่นๆ การตรวจวัดโดยไม่สัมผัสกับสารตัวอย่าง เป็นการยิงแสงเลเซอร์เข้ากระทบกับสารตัวอย่างและวัดอนุภาคโฟตอนที่กระเจิงออกมา ระยะเวลาในการวิเคราะห์รวดเร็ว สามารถแสดงผลทางจอภาพได้ขณะที่ทำการทดลอง

## 2.2 กฎการเลือก (Selection rule)

กฎการเลือกนั้นกล่าวถึงความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนชั้นพลังงานภายในโมเลกุล (Glasstone, 1962) โดยการสั่นของโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลง Dipole moment จะเกิดสัญญาณแบบอินฟราเรด ส่วนการสั่นของโมเลกุลที่มีการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว (Polarizability) ภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดสัญญาณรามาน โดยโมเลกุลจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิด Dipole moment ซึ่งแปรผันตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า (Banwell, 1994)

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

โดยที่  $\vec{p}$  คือ Dipole moment

$\alpha$  คือ polarizability ของพันธะเคมี

$\vec{E}$  คือ สนามไฟฟ้า

สนามไฟฟ้าของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุลซึ่งขึ้นกับความถี่ของแสง ( $\nu$ )

$$|\vec{E}| = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

โดย polarizability ( $\alpha$ ) ของพันธะ เป็นฟังก์ชันกับระยะห่างระหว่างอะตอม ( $Q$ ) เมื่อมีสนามไฟฟ้าระยะห่างระหว่างอะตอมจะเปลี่ยนไป ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง polarizability ภายในโมเลกุล

$$\alpha = a_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \quad (3)$$

นำสมการที่ (2) และ (3) แทนในสมการที่ (1) จะได้

$$|\vec{p}| = \left[ a_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \right] [\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)] \quad (4)$$

$$|\vec{p}| = a_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5)$$

จากสมการที่ 5 ใช้สมบัติ

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$$

จะได้สมการ

$$|\vec{p}| = a_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{Q_0 \vec{E}_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) [\cos(2\pi t(\nu_1 + \nu_0)) + \cos(2\pi t(\nu_1 - \nu_0))] \quad (6)$$

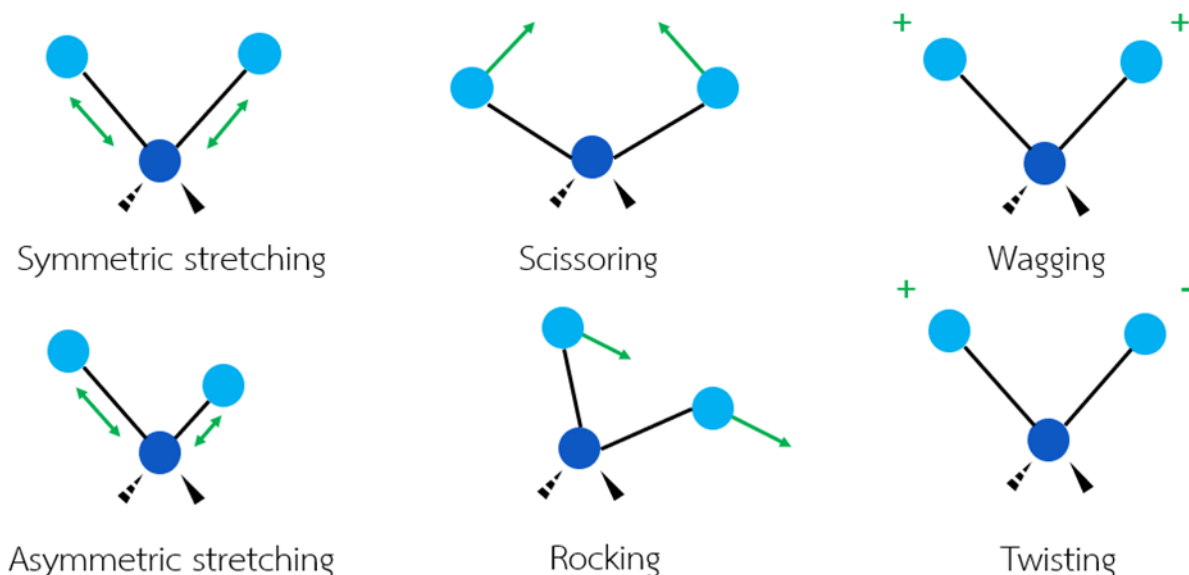
$$I \propto A^2 \quad (7)$$

เทอมแรกในสมการที่ (6) แทน Rayleigh scattering ที่ความถี่  $\nu_0$  ส่วนในเทอมที่สอง แทน Anti-Stokes Raman scattering ที่ความถี่  $\nu_1 + \nu_0$  เทอมที่สามแทน Stokes Raman scattering ที่ความถี่  $\nu_1 - \nu_0$  ถ้าต้องการให้เกิด Raman scattering ค่า  $\alpha$  ของพันธะเคมีต้องมีการเปลี่ยนแปลงหรือก็คือเทอม  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$  จะต้องไม่เป็นศูนย์ โดยในการทดลองเครื่อง spectrometer นั้นไม่ได้วัดแอมพลิจูด แต่เซนเซอร์ในเครื่องจะวัด Intensity จากความสัมพันธ์ “ความเข้มของแสงที่ตกกระทบจะแปรผันตรงกับแอมพลิจูดของสนามไฟฟ้ากำลังสอง” ยิ่ง  $E_0$  สูง intensity มากเท่านั้น (McCreery, 2005)

### 2.3 การสั่นของโมเลกุล (Molecular vibration)

การสั่นของโมเลกุลเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานส่งผลให้อะตอมในโมเลกุลเคลื่อนไหว โมเลกุลแต่ละชนิดจะมีความถี่ในการสั่นที่จำเพาะเจาะจง ทำให้สามารถนำสมบัตินี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลเพื่อระบุลักษณะได้อย่างแม่นยำ (Schradler, 2008) การสั่นของโมเลกุลแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ประเภทแรกคือ การยืด-หดของพันธะ (Stretching vibration) โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างอะตอม มีการยืดหดของพันธะ 2 แบบ คือ แบบสมมาตร (Symmetric stretching) และแบบไม่สมมาตร (Asymmetric stretching) การสั่นของโมเลกุลประเภทที่สองคือ การงอ (Bending vibration) เกิดการเปลี่ยนแปลงมุมของพันธะ มีทั้งการเคลื่อนที่อยู่บนระนาบเดียวกัน และการเคลื่อนที่ต่างระนาบกัน มีการงอ 4 แบบคือ การงอแบบ scissoring มีลักษณะของการเปลี่ยนแปลงมุม ในทิศทางตรงข้าม และบนระนาบเดียวกัน การงอแบบ rocking มีลักษณะของการเปลี่ยนแปลงมุม ในทิศทางเดียวกัน และบนระนาบเดียวกัน

การงอแบบ wagging เป็นการงอต่างจากระนาบเดิม มีลักษณะเหมือนการแกว่งแขนไปในทิศทางเดียวกัน การงอแบบ twisting เป็นการงอต่างจากระนาบเดิม แต่ลักษณะเหมือนการแกว่งแขนไป



ในทิศทางตรงข้ามกัน

ภาพประกอบ 3 การสั่นของโมเลกุลรูปแบบต่างๆ

## 2.4 สัญญาณรามาน (Raman spectrum)

สัญญาณรามานจะเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) กับการเลื่อนรามาน (Raman shift) โดยแหล่งกำเนิดแสงอย่างเลเซอร์ให้โฟตอนซึ่งมีความถี่ที่กำหนดไว้ การเปลี่ยนแปลงความถี่ของโฟตอนที่เกิดจากการกระเจิง จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับความแตกต่างของพลังงาน ระหว่างตอนที่โฟตอนตกกระทบกับตอนที่เกิดการกระเจิงโดยจะเรียกว่า การเลื่อนรามาน (Raman shift) มีหน่วยคือ  $\text{cm}^{-1}$  โดย เลเซอร์จะนับว่าเป็น Zero Raman shift ซึ่ง Raman shifts จะเป็นค่าบวกสำหรับโฟตอนที่มีพลังงานน้อยกว่าเลเซอร์ (เป็นค่าลบสำหรับโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าเลเซอร์) โดยสมการในการคำนวณ Raman shifts จากความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสง และความยาวคลื่นที่ได้จากการวัด คือ

$$\Delta\tilde{\nu} = \left( \frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})} \right) \frac{(10^7 \text{ nm})}{(\text{cm})} \quad (8)$$

โดยที่  $\Delta\tilde{\nu}$  คือ Raman shifts

$\lambda_0$  คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสง

$\lambda_1$  คือ ความยาวคลื่นที่ได้จากการวัด

สามารถระบุว่าพีคที่ปรากฏในกราฟนั้นตรงกับโมเลกุลของสารใดจาก Raman spectrum ได้ เนื่องจาก Raman peak ในลักษณะต่างๆ เป็นค่าเฉพาะของแต่ละโมเลกุล โดยเริ่มพิจารณาจากคาบของการเคลื่อนที่หรือช่วงเวลาในการสั่นครบหนึ่งรอบ ( $T$ ) (Schrader, 2008)

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (9)$$

โดยที่  $\omega$  คือความถี่เชิงมุมของการเคลื่อนที่

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (10)$$

และ  $\nu$  คือความถี่ของการเคลื่อนที่

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (11)$$

นำสมการที่ (10) และ (11) แทนในสมการที่ (9) จะได้

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12)$$

สำหรับโมเลกุล  $k$  คือค่าคงที่ของพันธะเดี่ยว พันธะคู่ และ พันธะสาม และจะพิจารณามวล  $m$  จากมวลลดทอน ( $\mu$ ) ส่งผลให้จุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลนั้นไม่ได้รับผลกระทบจากการสั่น

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (13)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับความยาวคลื่น

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (14)$$

นำสมการที่ (13) และ (14) แทนในสมการที่ (12) จะได้

$$\frac{c}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (16)$$

โดยทั่วไป ความยาวคลื่นของแสงหน่วยคือ nm ซึ่ง Raman spectrum ใช้เลขคลื่น (wavenumber;  $\tilde{\nu}$  ที่มีหน่วยเป็น  $\text{cm}^{-1}$ ) เนื่องจากเป็นสัดส่วนโดยตรงของพลังงาน

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (17)$$

ทำการแปลงเป็นหน่วยในระบบ Centimetre-gram-second system CGS ในการคำนวณแทน นำสมการที่ (17) แทนในสมการที่ (16) จะได้

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (18)$$



เมื่อคำนวณเลขคลื่นของการสั่นจากโมเลกุลจะได้รับ Raman peak ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละโมเลกุลเก็บเป็นฐานข้อมูล ทำให้สามารถเปรียบเทียบพีคใน Raman spectrum ที่ได้จากการวัดกับฐานข้อมูล ทำให้ทราบโครงสร้างของโมเลกุลได้(Shimanouchi, 1977)

## 2.5 Vancouver Raman Algorithm

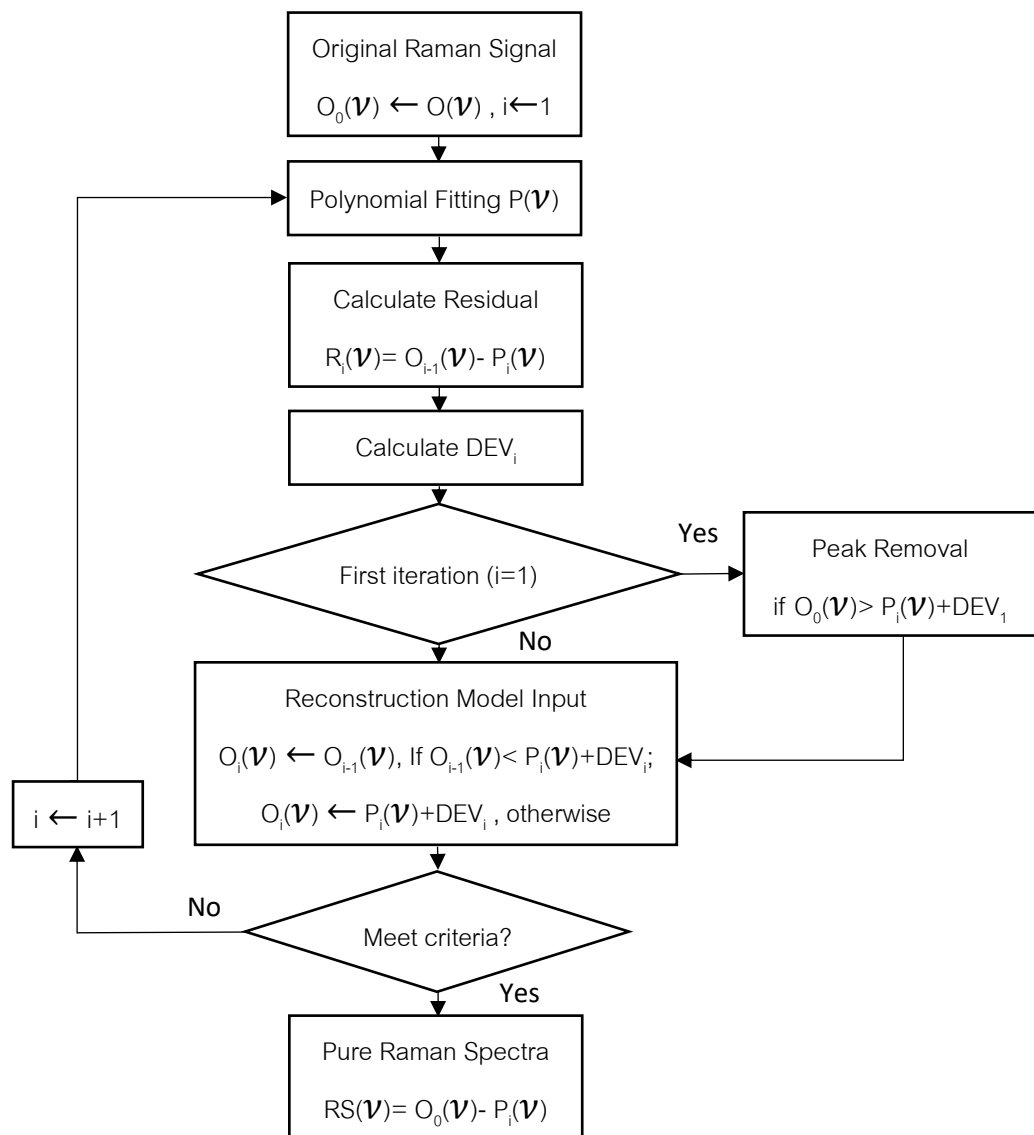
เทคนิคการลบสัญญาณรบกวนอย่าง fluorescence วิธีที่ได้รับความนิยมคือ polynomial fitting เพื่อลบสัญญาณรบกวนของ fluorescence ในขณะที่เดียวกันก็ลดการลบ Raman scattering ที่ต้องการให้น้อยที่สุด แต่วิธีนี้มีแนวโน้มที่จะผิดพลาดจากการเลือกลำดับพหุนามและช่วงที่ไม่เหมาะสม ดังนั้น Lieber และ Mahadevan-Jansen ได้พัฒนาเป็นวิธี modified multi-polynomial fitting ซึ่งช่วยปรับปรุงการลบ fluorescence background ในการประมวลผล Raman spectrum (Zhao, Lui, McLean, & Zeng, 2007)

### 2.5.1 Fluorescence subtraction Algorithm

Modified Multi-Polynomial Fitting (ModPoly) โดยความได้เปรียบหลักของวิธีนี้คือความเรียบง่าย มีประสิทธิภาพและเร็วกว่าวิธีอื่นๆ วิธีการ ModPoly คือขั้นตอนการทำพหุนามแบบวนซ้ำ ซึ่งสัญญาณรบกวนดั้งเดิมจะถูกเปรียบเทียบกับแบบจำลองในแต่ละรอบ ตำแหน่งที่สัญญาณดั้งเดิมนั้นต่ำกว่าแบบจำลองใช้ข้อมูลดั้งเดิม ในขณะที่ตำแหน่งสัญญาณดั้งเดิมนั้นสูงกว่าแบบจำลอง จะถูกปรับแต่งในรอบถัดไปของการ polynomial fitting ใช้เวลาในการคำนวณซ้ำ 20 ถึง 500 ครั้งเมื่อเทียบกับ single polynomial fitting ซึ่งอาจใช้เวลานานพอสมควรสำหรับ spectroscopy

### 2.5.2 Improved Modified Multi-Polynomial Fitting (I-ModPoly)

สำหรับลบ fluorescence ในทางปฏิบัติจะต้องลดการแทรกแซงของมนุษย์โดยตรง ดังนั้นวิธี ModPoly จึงต้องได้รับการแก้ไขเพื่อให้ได้รับ Raman spectrum ที่แท้จริงมากขึ้น โดยคำนึงถึงความผิดพลาดของสัญญาณรบกวนและอิทธิพลของจุด peak ขนาดใหญ่ที่มีต่อ fluorescence



ภาพประกอบ 4 Diagram ของโปรแกรม I-modPoly

ที่มา Zhao, J., Lui, H., McLean, D. I., & Zeng, H. (2007). Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy

background fitting การเพิ่มขั้นตอนการกำจัดจุด peak ในระหว่างการทำซ้ำครั้งแรกและคำนึงถึงผลกระทบของสัญญาณรบกวน ขั้นตอนนี้จะใช้ชื่อว่า I-ModPoly แผนภาพโดยละเอียดของขั้นตอนการทำ I-ModPoly เริ่มต้นจาก single polynomial fitting  $P(\nu)$  โดยใช้สัญญาณ

รามานดั้งเดิม  $O(\nu)$  โดยที่  $\nu$  คือ Raman shift ในหน่วย  $\text{cm}^{-1}$  จากนั้นจะคำนวณ Residual  $R(\nu)$  และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ย่อเป็น  $DEV$  ดังสมการนี้

$$R(\nu) = O(\nu) - P(\nu) \quad (19)$$

$$DEV = \sqrt{\frac{(R(\nu_1) - \bar{R})^2 + (R(\nu_2) - \bar{R})^2 + \dots + (R(\nu_n) - \bar{R})^2}{n}} \quad (20)$$

$$\bar{R} = \frac{R(\nu_1) + R(\nu_2) + \dots + R(\nu_n)}{n} \quad (21)$$

แทน  $n$  ด้วยจำนวนจุดของข้อมูลบน spectral curve และ  $DEV$  ถือเป็นค่าประมาณของระดับสัญญาณรบกวน แทนที่จะเปรียบเทียบสัญญาณดั้งเดิมกับแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งเป็นมาตรฐานในการสร้างข้อมูลสำหรับอินพุตรอบถัดไปเช่นเดียวกับวิธีการ ModPoly เรา จะใช้การเปรียบเทียบกับผลรวมของแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งบวกกับค่าของ  $DEV$  ซึ่งกำหนดเป็น  $SUM$  โดยค่าที่มากกว่า  $SUM$  ถือเป็น Raman signal ข้อมูลในพื้นที่ peak ของ Raman signal นั้นสร้างขึ้นจาก  $SUM$  เพื่อลดความผิดพลาดของการ polynomial fitting โดยสัญญาณหลักๆ ของรามานจุด peak ที่สำคัญจะถูกระบุในระหว่างการทำซ้ำครั้งแรกของการ polynomial fitting โดยข้อมูลในบริเวณจุด peak ที่สำคัญจะถูกลบออกจากรอบของการปรับแต่งถัดต่อไป การลบจุด peak จะเกิดขึ้นในการทำซ้ำครั้งแรกเท่านั้นเพื่อป้องกันการลบข้อมูลอย่างไม่จำเป็นขั้นตอนการ polynomial fitting แบบวนซ้ำจะหยุดลงเมื่อตัดสินโดย  $|DEV_i - DEV_{i-1}| / DEV_i < 5\%$  ซึ่งบ่งชี้ว่าการทำซ้ำเพิ่มเติมมีนัยสำคัญ เช่นเดียวกับวิธีการคำนวณแบบวนซ้ำหลายวิธี ผู้ใช้สามารถปรับค่านี้จากการสังเกตได้ตามปัญหาที่เกี่ยวข้อง และเวลาในการคำนวณ

## 2.6 สารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองมี 6 ตัวอย่างโดยแบ่งเป็นของแข็ง 3 ตัวอย่าง และของเหลว 3 ตัวอย่าง

### 2.6.1 พาราเซตามอล (Paracetamol)

พาราเซตามอล เป็นยาสามัญประจำบ้าน ใช้เพื่อระงับอาการปวดทั่วไป อาการปวดศีรษะและลดไข้ สามารถหาซื้อได้โดยไม่ต้องมีใบสั่งยาของแพทย์ สูตรเคมีของพาราเซตามอลคือ  $C_8H_9NO_2$

### 2.6.2 แอสไพริน (Aspirin)

แอสไพริน เป็นยาระงับปวด ยาลดไข้และยาแก้อักเสบ แอสไพรินยังมีฤทธิ์ต้านเกล็ดเลือด ช่วยป้องกันโรคหลอดเลือดสมองในผู้ที่มีความเสี่ยง สูตรเคมีของแอสไพรินคือ  $C_9H_8O_4$

### 2.6.3 แนฟทาลีน (Naphthalene)

แนฟทาลีน หรือลูกเหม็น นิยมใช้เพื่อดับกลิ่นไม่พึงประสงค์ในห้องน้ำ ตู้เสื้อผ้า สามารถระเหิดจากของแข็งกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิห้อง สูตรเคมีของแนฟทาลีนคือ  $C_{10}H_8$

### 2.6.4 อะซิโตน (Acetone)

อะซิโตน คือของเหลวที่ระเหยง่าย ไม่มีสี ติดไฟได้ง่าย ละลายได้ดีในน้ำ เป็นตัวทำละลายในการเตรียมสารเคมี นิยมใช้เป็นน้ำยาล้างเล็บ ล้างกาว หรือ เช็ดล้างเครื่องมือช่าง สูตรเคมีของอะซิโตนคือ  $C_3H_6O$

### 2.6.5 เฮกเซน (N-Hexane)

เฮกเซน เป็นของเหลวใส ไม่มีสี จุดเดือดต่ำ นำมาใช้งานสำหรับเป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การสกัดสารอินทรีย์, ใช้เป็นส่วนผสมเพื่อเป็นตัวทำละลายสี สูตรเคมีของเฮกเซนคือ  $C_6H_{14}$

### 2.6.6 โทลูอีน (Toluene)

โทลูอีน เป็นของเหลวใส ไวไฟ มีกลิ่นคล้ายเบนซิน ในอุตสาหกรรมจะมีการใช้โทลูอีนเป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์สารเช่น ใช้ทำโฟม ใช้สังเคราะห์สีย้อม และเครื่องสำอาง สูตรเคมีของโทลูอีนคือ  $C_7H_8$

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

งานวิจัย “Portable Raman spectrometer design rules and applications” อธิบายว่ารามานสเปกโตรมิเตอร์นั้นมีส่วนประกอบหลักๆคือแหล่งกำเนิดแสง เลนส์(probe optics) และสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้เซนเซอร์ CCD (Charge Coupled Device) เป็นเซนเซอร์ที่ทำงานโดยส่วนที่เป็นเซนเซอร์แต่ละพิกเซล จะทำหน้าที่รับแสงและเปลี่ยนค่าแสงเป็นสัญญาณอนาล็อก ส่งเข้าสู่วงจรและเปลี่ยนค่าอนาล็อกเป็นสัญญาณดิจิทัลอีกที จากนั้นส่งผลที่เครื่องสเปกโตรมิเตอร์อ่านได้เข้าสู่หน่วยประมวลผลกลางและแสดงค่าที่อ่านได้ออกทางหน้าจอ ปัญหาใหญ่สำหรับการออกแบบเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์มาจากการมีอยู่ของสัญญาณรบกวนที่ปนมากับสัญญาณรามาน โดยสัญญาณรบกวนเกิดจากการเรืองแสงที่เกิดจากความยาวคลื่นเลเซอร์ คุณภาพของเลนส์ ขนาดของตัวอย่างและคุณสมบัติของวัสดุที่ตรวจสอบ ดังนั้นการเลือกเลเซอร์ที่เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญในรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Gnyba, Smulko, Kwiatkowski, & Wierzba, 2011)

งานวิจัย “Automated Autofluorescence Background Subtraction Algorithm for Biomedical Raman Spectroscopy” อธิบายถึงวิธีการลบสัญญาณรบกวนที่เกิดจาก fluorescence โดยการพัฒนาโปรแกรมเพื่อลบสัญญาณรบกวนด้วยวิธี polynomial fitting เพื่อลบสัญญาณรบกวนของ fluorescence ในขณะที่เดียวกันก็ลดการลบสัญญาณรามานที่ต้องการให้น้อยที่สุด แต่วิธีนี้มีแนวโน้มที่จะผิดพลาดจากการเลือกลำดับพหุนามที่ไม่เหมาะสม ดังนั้น Lieber และ Mahadevan-Jansen ได้เสนอวิธีการ ModPoly (Modified Multi-Polynomial Fitting) โดยความได้เปรียบหลักคือความเรียบง่าย มีประสิทธิภาพและเร็วกว่าวิธีอื่นๆ วิธีการ ModPoly คือขั้นตอนการทำพหุนามแบบวนซ้ำ ซึ่งสัญญาณรามานดั้งเดิมจะถูกเปรียบเทียบกับแบบจำลองพหุนามในแต่ละรอบ บริเวณที่ตำแหน่งที่สัญญาณดั้งเดิมนั้นต่ำกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งไว้จะใช้ข้อมูลดั้งเดิม ในขณะที่บริเวณตำแหน่งสัญญาณดั้งเดิมนั้นสูงกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งไว้ ในวิธี ModPoly สัญญาณรบกวนที่มากกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งจะถือว่าไม่เป็นสัญญาณ Raman ดังนั้นจึงถูกแทนที่ด้วยแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งในรอบถัดไปของการ polynomial fitting ใช้เวลาในการคำนวณซ้ำ 20 ถึง 500 ครั้งซึ่งอาจใช้เวลาานพอสมควร และมีการแทรกแซงจากมนุษย์ในขั้นตอนการทำ ซึ่งสำหรับลบสัญญาณรบกวน fluorescence ในทางปฏิบัติจะต้องลดการแทรกแซงของมนุษย์โดยตรง ดังนั้นวิธี ModPoly จึงได้รับการแก้ไขโดยใช้ชื่อว่า I-ModPoly (Improved Modified Multi-Polynomial Fitting) เพื่อให้ได้รับสัญญาณรามานที่บริสุทธิ์มากขึ้น โดยแทนที่จะเปรียบเทียบสัญญาณดั้งเดิมกับแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งเป็นมาตรฐานในการสร้างข้อมูลสำหรับอินพุตรอบถัดไปเช่นเดียวกับวิธีการ ModPoly จะเปลี่ยนมาใช้

การเปรียบเทียบกับผลรวมของแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งบวกกับค่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานแทน และเพื่อลดความผิดพลาดของการ polynomial fitting สัญญาณในบริเวณจุด peak ที่สำคัญจะถูกลบออกจากกรอบของการปรับแต่งถัดต่อไป การลบจุด peak จะเกิดขึ้นในการทำซ้ำครั้งแรกเท่านั้นเพื่อป้องกันการลบข้อมูลอย่างไม่จำเป็นขั้นตอนการ polynomial fitting (Zhao et al., 2007)

งานวิจัย “Comparison of seven portable Raman spectrometers: beryl as a case study” อธิบายถึงการนำเครื่องมือรามานสเปกโตรมิเตอร์แบบพกพาที่มีขายในท้องตลาดต่างกัน 7 ชนิดมาทำการเปรียบเทียบโดย Raman spectrometer แบบพกพามีน้ำหนักเบาได้พัฒนาให้เป็นเครื่องมือที่สามารถใช้งานภาคสนามทางธรณีวิทยาทั่วไป ปัจจุบันสามารถทำให้มีขนาดเท่าฝ่ามือสามารถนำมาใช้ในการตรวจจับตัวอย่างแร่ธาตุภายใต้สภาพกลางแจ้ง ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเป็นเครื่องมือที่ยืดหยุ่นสำหรับการระบุวัสดุทุกประเภทได้อย่างรวดเร็ว เหมาะสำหรับตัวอย่างที่ไม่สามารถย้ายไปยังห้องปฏิบัติการได้ ในปัจจุบันเครื่องมือที่ขนาดเล็กและทนทานในตลาด นั้นเลือกใช้เลเซอร์ความยาวคลื่น 532, 785 และ 1064 นาโนเมตร โดยมีความต่างกันที่ขนาด น้ำหนัก รูปทรงและวัสดุที่ใช้ และผลการเปรียบเทียบพบว่าผลลัพธ์ที่พึงพอใจที่สุดคือ RaPort ของบริษัท EnSpectr เลือกใช้ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร มีน้ำหนัก 2 กิโลกรัม มีรูปทรงคล้ายปืนพก

เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์สร้างโดยใช้ทฤษฎีจากปรากฏการณ์การกระเจิงแสงแบบรามาน โดยปัจจุบันเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์แบบพกพาเป็นที่นิยมและถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องในด้านของประสิทธิภาพและความสะดวกในการใช้งาน และปัญหาสัญญาณรบกวนก็ได้มีนักวิจัยพัฒนาโปรแกรมเพื่อลบสัญญาณรบกวนให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ซึ่งผู้ทำการวิจัยเล็งเห็นถึงวิธีการพัฒนาเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์แบบพกพาต้นทุนต่ำสำหรับการใช้งานภาคสนาม เนื่องจากส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปที่คุณภาพของวัสดุที่มีต้นทุนในการผลิตสูง (Jehlicka, Culka, Bersani, & Vandenabeele, 2017)

## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

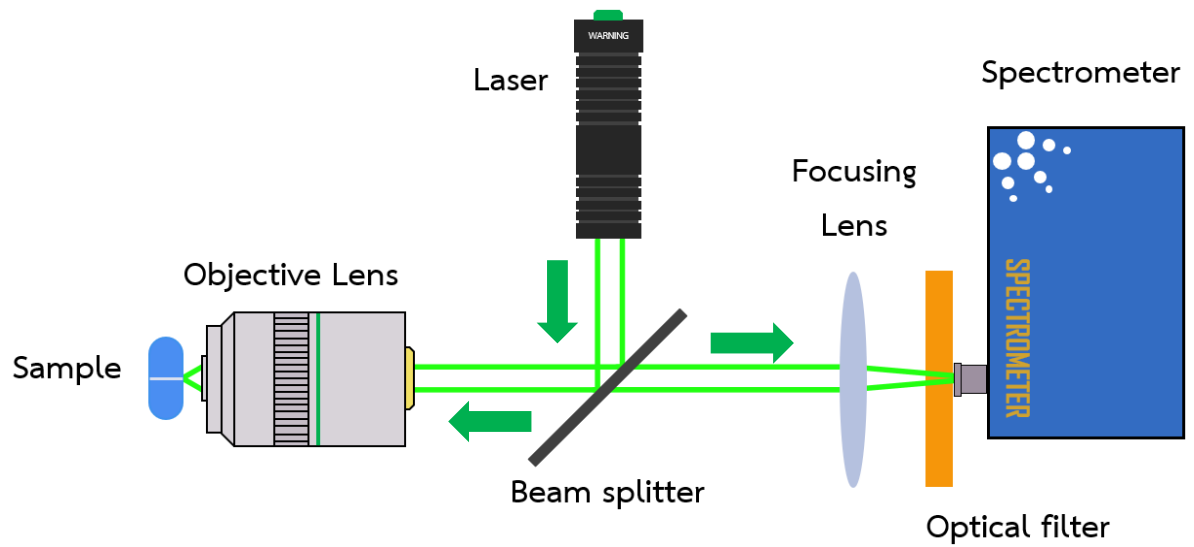
ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

- 1.การออกแบบการทดลอง
- 2.ขั้นตอนเตรียมการดำเนินงาน
- 3.วิเคราะห์สารตัวอย่าง

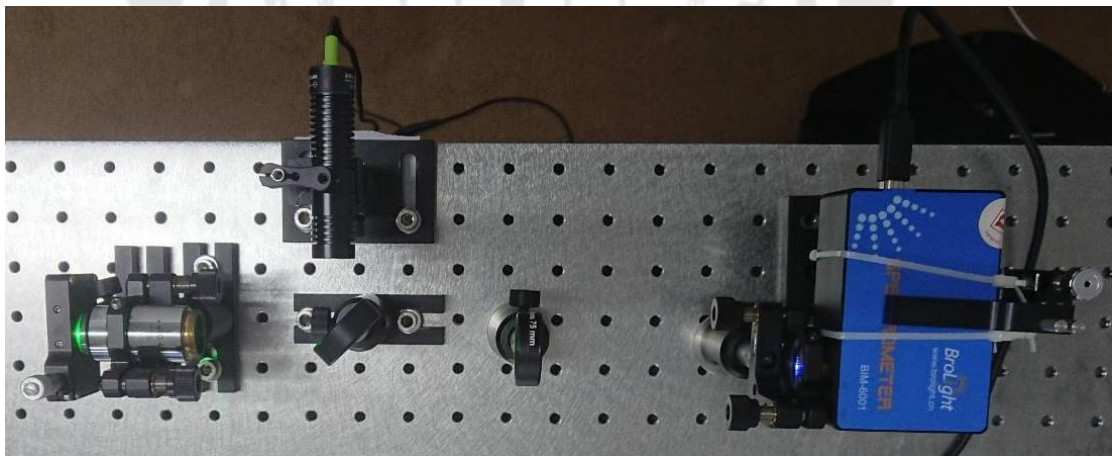
#### 3.1 การออกแบบการทดลอง

เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการใช้งานภาคสนาม เป็นเครื่องรามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับ มีส่วนประกอบแบ่งเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนการวัดสัญญาณรามาน สเปกโตรมิเตอร์ และส่วนประมวลผลและแสดงผล ส่วนแรกการวัดสัญญาณรามานประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์สีเขียวที่มีความยาวคลื่น 532.15 nm เป็นแหล่งกำเนิดแสงความยาวคลื่นเดียว เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ยี่ห้อ Newport ที่มีกำลังขยาย 20 เท่า ตัวแยกลำแสง (Beam splitter) ยี่ห้อ THORLABS รุ่น EBS1 แบบ 50/50 เลนส์โฟกัส (Focusing lens) ยี่ห้อ THORLABS รุ่น LB1901 ที่มีความยาวโฟกัส 75.0 mm และฟิลเตอร์กรองแสงสีเขียวที่อนุญาตให้ความยาวคลื่น 548.88 nm เป็นต้นไปผ่านได้ ส่วนที่สองคือสเปกโตรมิเตอร์ยี่ห้อ BroLight รุ่น BIM-6001A-03 ส่วนที่สามคือคอมพิวเตอร์ที่ใช้โปรแกรม Vancouver Raman Algorithm

โดยภาพประกอบ 5 แสดงแผนภาพเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์สำหรับการใช้งานภาคสนาม ที่มีขนาด 128x216 mm (ไม่นับรวมสเปกโตรมิเตอร์) โดยระบบนี้สามารถวัดสัญญาณรามานโดยยิงเลเซอร์ไปยัง Beam splitter แบบ 50/50 คือให้แสงสะท้อน 50% และส่งผ่าน 50% เลเซอร์จะสะท้อนไปยังเลนส์ใกล้วัตถุซึ่งทำหน้าที่รวมสัญญาณจากสารตัวอย่าง จากนั้นลำแสงจะส่งผ่าน Beam splitter เข้าเลนส์โฟกัสผ่านไปยังฟิลเตอร์โดยมีหน้าที่กรองแสงเลเซอร์ (นับว่าเป็นสัญญาณรบกวน) ออกจากสัญญาณรามานที่กระเจิงออกมาจากสารตัวอย่างได้และเข้าสู่สเปกโตรมิเตอร์ และนำไปประมวลผลลดสัญญาณรบกวนเพื่อได้รับสัญญาณรามานที่มีประสิทธิภาพ (Somerville, Le Ru, Northcote, & Etchegoin, 2010)



ภาพประกอบ 5 แผงภาพเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

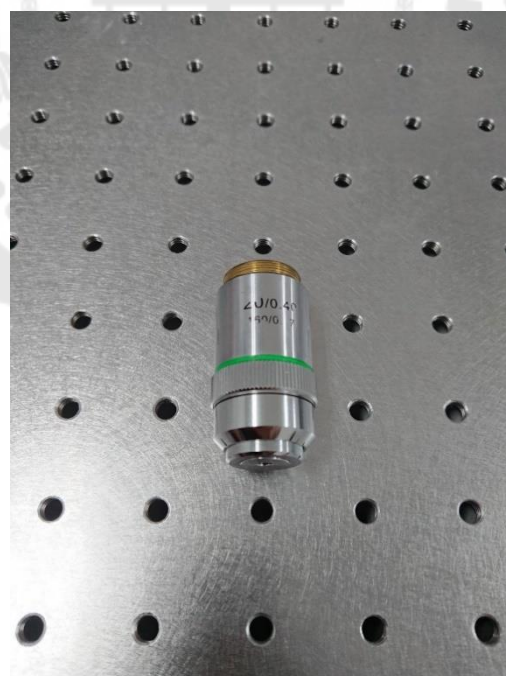


ภาพประกอบ 6 ภาพถ่ายการวางอุปกรณ์





ภาพประกอบ 7 เลเซอร์สีเขียว ความยาวคลื่น 532.15 nm 100 mw



ภาพประกอบ 8 Objective Lens Newport กำลังขยาย 20 เท่า

### 3.2 ขั้นตอนเตรียมการดำเนินงาน

- 3.2.1 ศึกษาเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 3.2.2 ออกแบบการทดลอง
- 3.2.3 ทำการทดลอง หาสัญญาณรามานแบบกระเจิงกลับ เพื่อออกแบบระบบที่เหมาะสม
- 3.2.4 ออกแบบการวางตำแหน่งอุปกรณ์ของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์
- 3.2.5 ติดตั้งอุปกรณ์ตามแบบ เพื่อสร้าง เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์
- 3.2.6 ทดลองวัดสารตัวอย่างประเภทต่าง ๆ

### 3.3 วิเคราะห์สารตัวอย่าง

การวิเคราะห์สารตัวอย่างแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือการวิเคราะห์แบบเชิงคุณภาพ และเปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายแตกต่างกัน มีสารตัวอย่างทั้งหมด 6 สาร กลุ่มของแข็งได้แก่ พาราเซตามอล (Paracetamol) แอสไพริน (Aspirin) และแนฟทาลีน (Naphthalene) และกลุ่มของเหลวได้แก่ อะซิโตน (Acetone) เฮกเซน (N-Hexane) และโทลูอีน (Toluene) ในด้านการเตรียมสารสำหรับเครื่องรามานสเปกโตรสโกปีแบบกระเจิงกลับนั้นไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่างเนื่องจากไม่มีข้อจำกัดด้านขนาดของสาร ในการวิเคราะห์สัญญาณจะนำข้อมูลที่วัดได้จากเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Brolight รุ่น BIM-6001A-03 ใช้ตัวตรวจวัดเป็น TOSHIBA TCD1304 Linear CCD สามารถวิเคราะห์ที่ความยาวคลื่นในช่วง 350-709.273nm มีค่า Signal-to-noise ratio เท่ากับ 300 : 1 การควบคุมเวลารวมสัญญาณ (integration time) ตั้งแต่ 4ms - 10s โดยให้ integration time มีค่าเท่ากับ 5 วินาที วัดแล้วนำข้อมูลมาเฉลี่ย 3 ครั้ง และ boxcar width เป็น 2

การทำเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ให้มีขนาดเล็กสะดวกต่อการพกพา การปรับระยะโฟกัสให้สั้นลงส่งผลโดยตรงทำให้เครื่องเล็กลง จึงทำการเปรียบเทียบ objective lens ที่มีกำลังขยาย 10 เท่า, 20 เท่า, 40 เท่า และ 100 เท่า โดยขนาดของเครื่องที่เปลี่ยนไปจากการเปลี่ยน objective lens นั้นสัญญาณรามานที่ได้จะต้องมีสัญญาณรบกวนน้อยและพีคหลักชัดเจน

## บทที่ 4

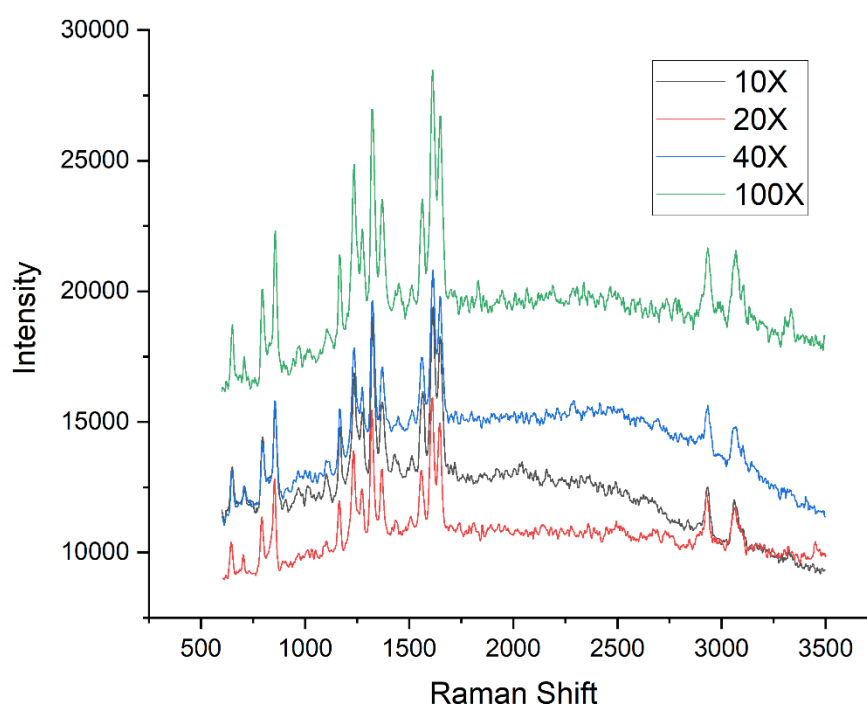
### ผลการวิจัย

งานวิจัยเรื่องแนวทางการพัฒนาระบบรามานสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนามผู้วิจัยได้เลือกสารตัวอย่างที่ใช้เพื่อวัดผลทั้งหมด 6 สาร โดยแบ่งผลของหัวข้อการวิจัยไว้ดังนี้

- 1.เปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายแตกต่างกัน
- 2.รามานสเปกตรัมของสารตัวอย่าง
- 3.เปรียบเทียบการเลือกรามานกับฐานข้อมูล

#### 4.1 เปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายแตกต่างกัน

โดย objective lens ที่มีกำลังขยาย 10 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x237 mm, 20 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x216 mm, 40 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x214 mm และ 100 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x213 mm เมื่อ objective lens มีกำลังขยายมากขึ้นขนาดของระบบเล็กลง แต่ objective lens ที่มีกำลังขยาย 20 เท่า, 40 เท่า และ 100 เท่า นั้นมีความแตกต่างของขนาดระบบน้อย ผู้วิจัยเลือก objective lens ที่มีกำลังขยาย 20 เท่า เนื่องจากสเปกตรัมรามานสัญญาณรบกวนน้อย ติดตั้งระบบได้ง่าย และความยาวโฟกัสไม่สั้นจนเกินไป โดยภาพการเปรียบเทียบแสดงในภาพที่ 9



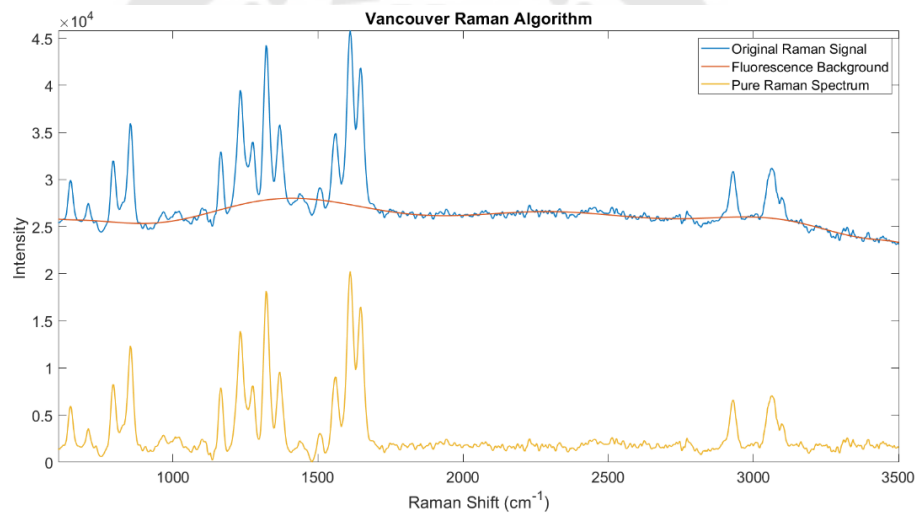
ภาพประกอบ 9 เปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายต่างกัน

## 4.2 รามานสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

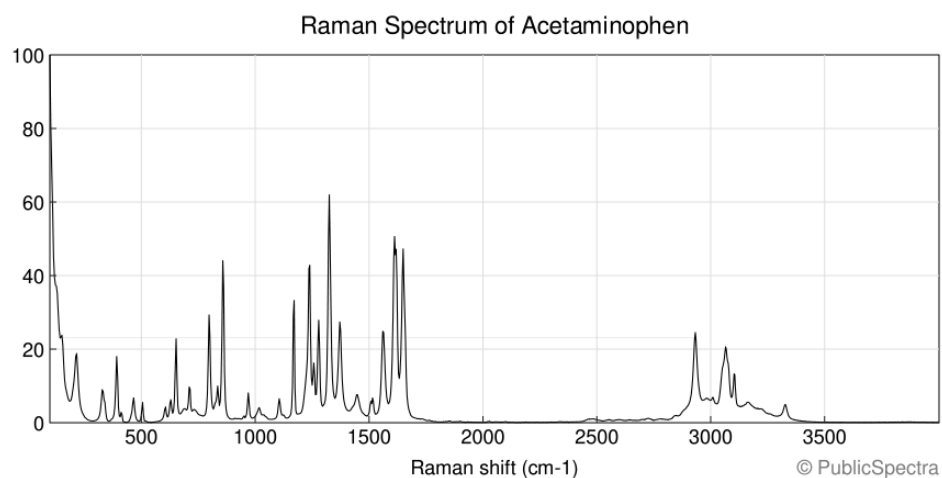
ทำการวัดรามานสเปกตรัมจากสารตัวอย่างทั้งหมด 6 สาร แล้วนำผลรามานสเปกตรัมมาเปรียบเทียบกับรามานสเปกตรัมที่ได้จากฐานข้อมูลเพื่อเปรียบเทียบโครงสร้าง

### 4.2.1 พาราเซตามอล

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) กับการเลื่อนรามาน (Raman shift) แสดงในภาพประกอบที่ 10 โดยพีคหลักของพาราเซตามอลปรากฏที่  $1368.68\text{ cm}^{-1}$ ,  $1611.21\text{ cm}^{-1}$ ,  $1647.94\text{ cm}^{-1}$ ,  $2931.24\text{ cm}^{-1}$  และ  $3061.46\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-N, C=C, C=O, C-H, N-H และ O-H นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูล (Kolesov, Mikhailenko, & Boldyreva, 2011) ภาพที่ 11 พบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน



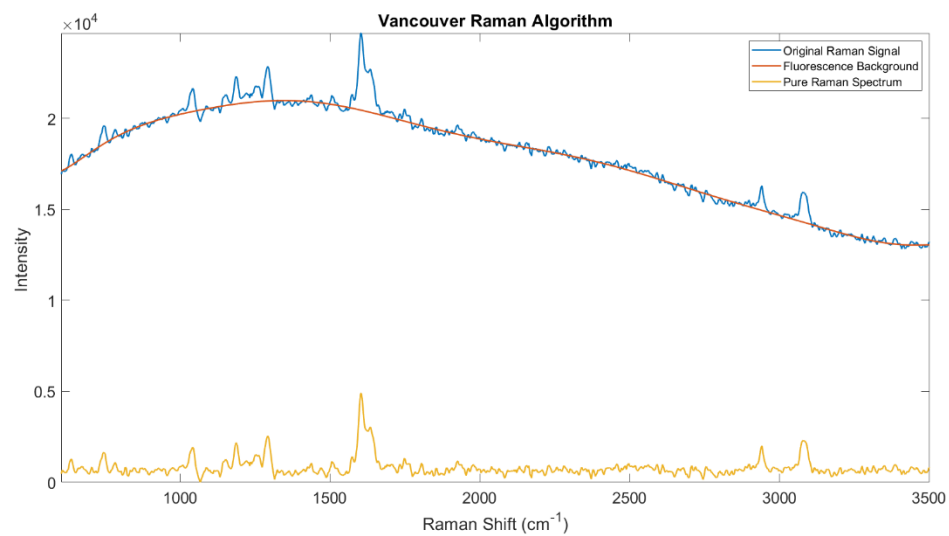
ภาพประกอบ 10 รามานสเปกตรัมของพาราเซตามอล



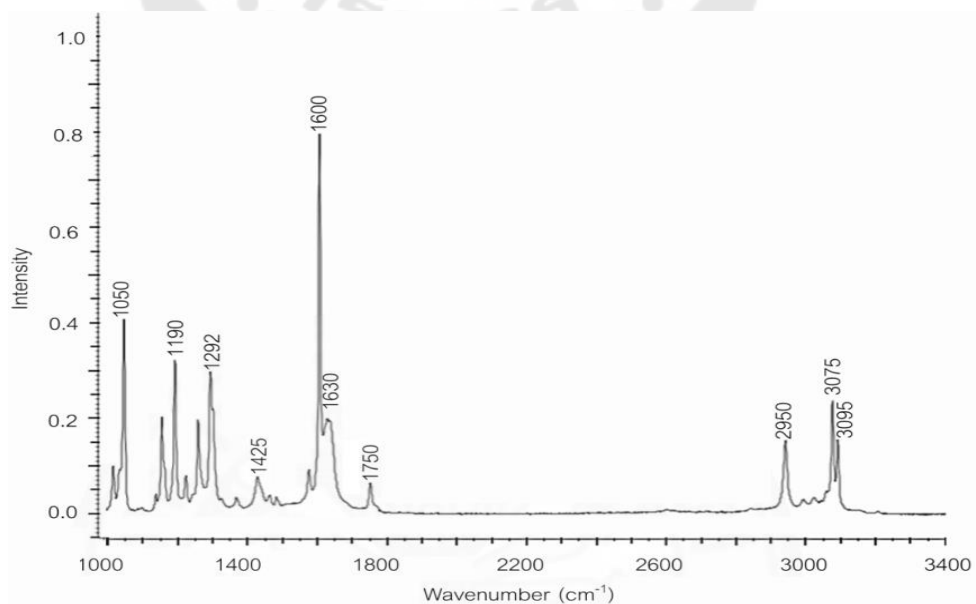
ภาพประกอบ 11 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของพาราเซตามอล

#### 4.2.2 แอสไพรีน

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) เทียบกับการเลื่อนรามาน (Raman shift) แสดงในภาพประกอบที่ 12 โดยพีคหลักของแอสไพรีนปรากฏที่  $1292.73 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1605.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1632.65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2941.73 \text{ cm}^{-1}$  และ  $3079.53 \text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-N, C=C, C=O, C-H และ O-H นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูล (Spectral, 2017) ภาพที่ 13 พบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน



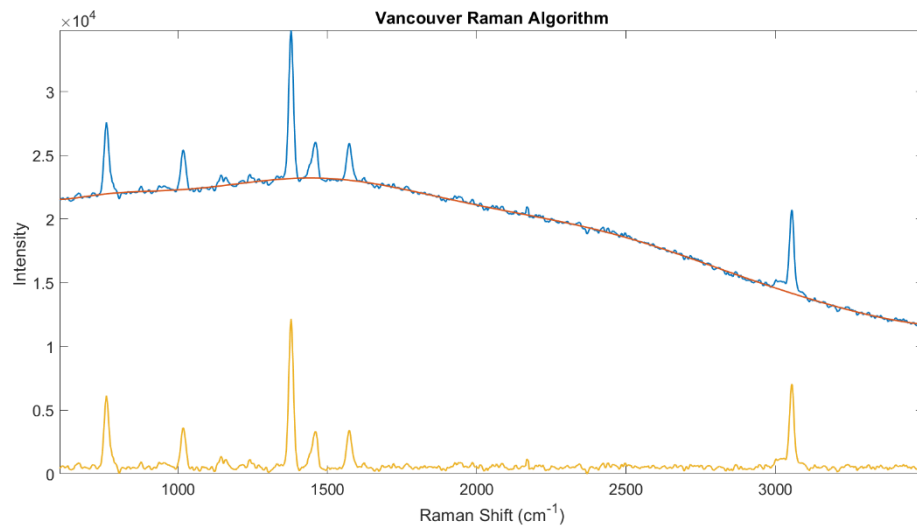
ภาพประกอบ 12 รามานสเปกตรัมของแอสไพรีน



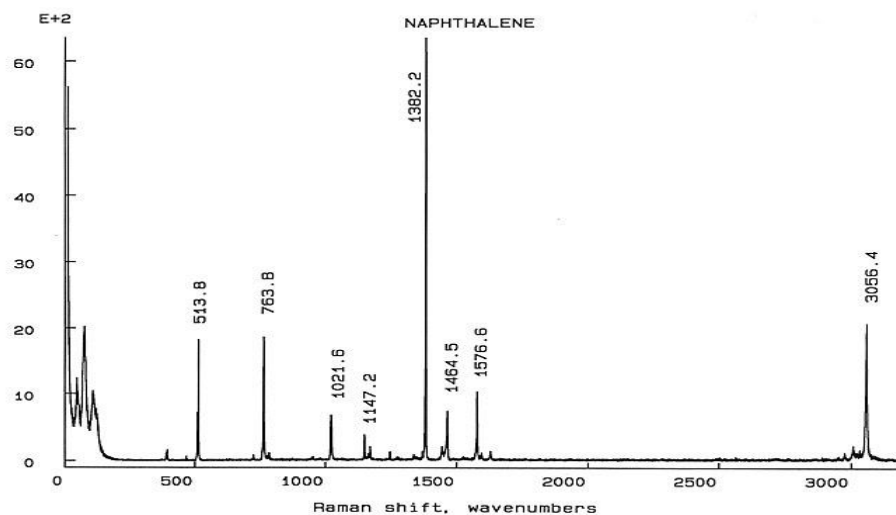
ภาพประกอบ 13 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของแอสไพรีน

### 4.2.3 แนฟทาลีน

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) กับการเลื่อนรามาน (Raman shift) แสดงในภาพประกอบที่ 14 โดยพีคหลักของแนฟทาลีนปรากฏที่  $1015.27\text{ cm}^{-1}$ ,  $1378.13\text{ cm}^{-1}$ ,  $1459.62\text{ cm}^{-1}$ ,  $1574.32\text{ cm}^{-1}$  และ  $3056.29\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C, C=C และ C-H นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูล (Abedin et al., 2018) ภาพที่ 15 พบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน



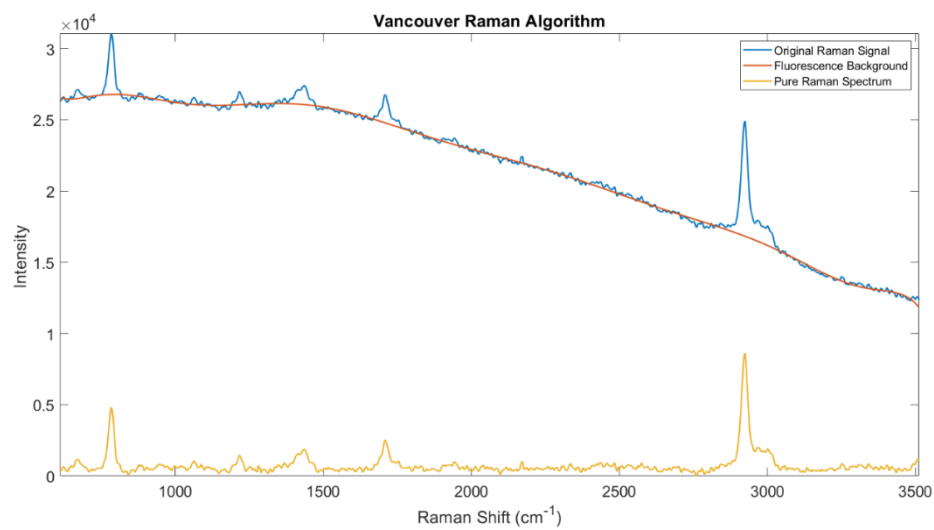
ภาพประกอบ 14 รามานสเปกตรัมของแนฟทาลีน



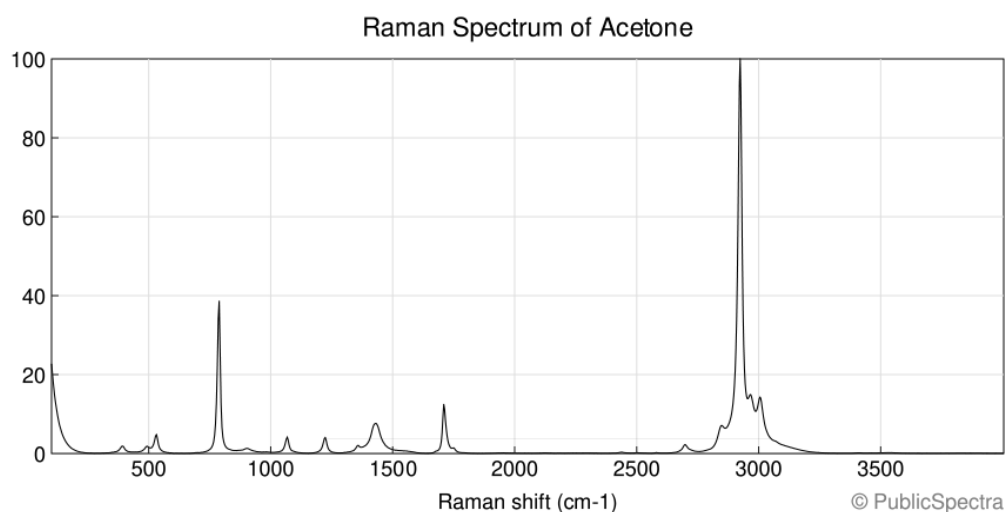
ภาพประกอบ 15 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของแนฟทาลีน

#### 4.2.4 อะซิโตน

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) เทียบกับการเลื่อนรามาน (Raman shift) แสดงในภาพประกอบที่ 16 โดยพีคหลักของอะซิโตนปรากฏที่  $783.12\text{ cm}^{-1}$ ,  $1216.14\text{ cm}^{-1}$ ,  $1434.62\text{ cm}^{-1}$ ,  $1711.86\text{ cm}^{-1}$  และ  $2923.36\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C, C=O และ C-H นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูล (Jensen, Mortensen, Trane, Harris, & Berg, 2009) ภาพที่ 17 พบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน



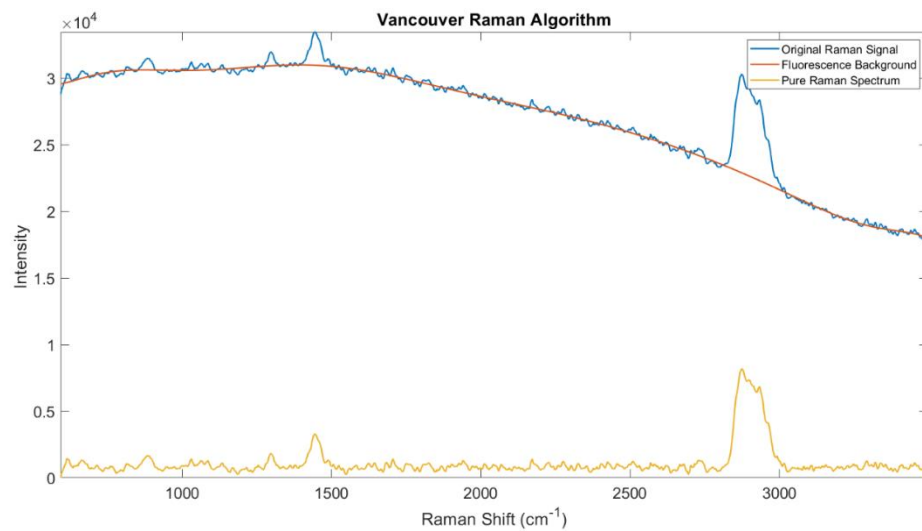
ภาพประกอบ 16 รามานสเปกตรัมของอะซิโตน



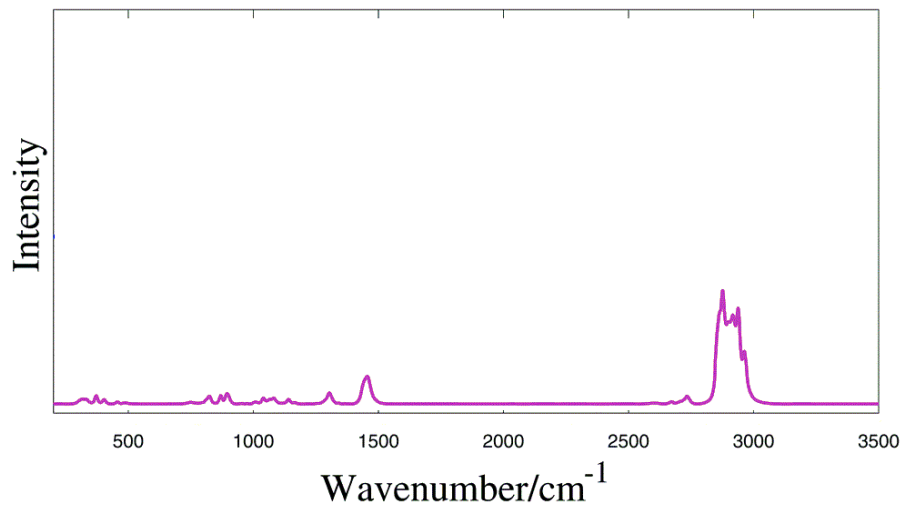
ภาพประกอบ 17 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของอะซิโตน

#### 4.2.5 เฮกเซน

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) เทียบกับการเลื่อนรามาน (Raman shift) แสดงในภาพประกอบที่ 18 โดยพีคหลักของเฮกเซนปรากฏที่  $889.96\text{ cm}^{-1}$ ,  $1299.09\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450.25\text{ cm}^{-1}$ ,  $2873.26\text{ cm}^{-1}$  และ  $2933.86\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C และ C-H นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูล (EINECS, 2006) ภาพที่ 19 พบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพประกอบ 18 รามานสเปกตรัมของเฮกเซน

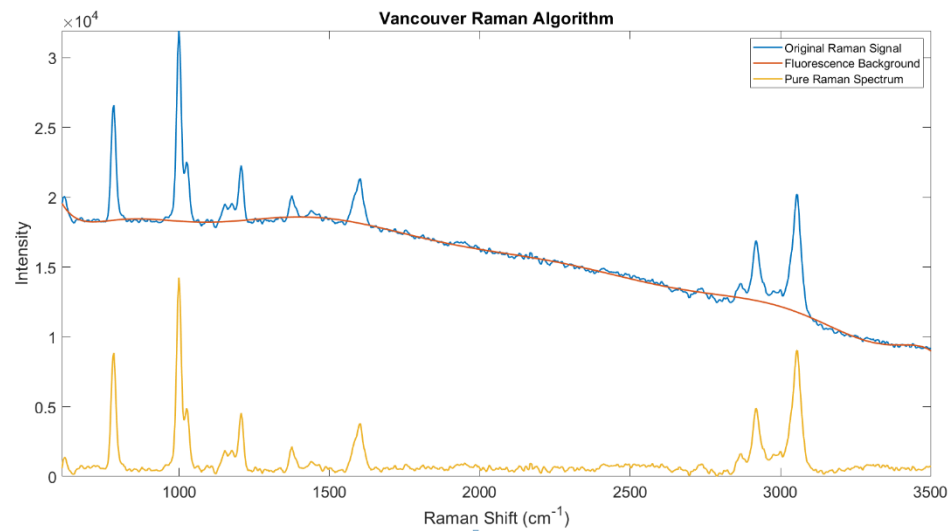


ภาพประกอบ 19 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของเฮกเซน

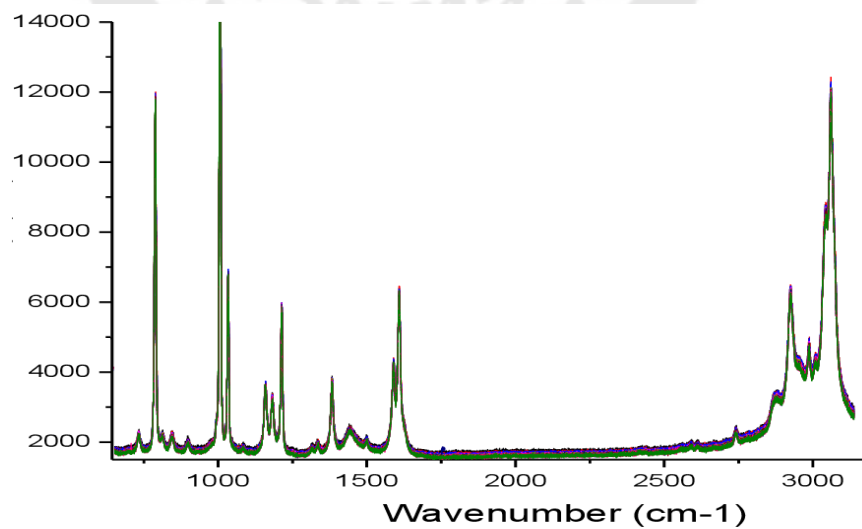


#### 4.2.6 โทลูอิน

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) เทียบกับการเลื่อนรามาน (Raman shift) แสดงในภาพประกอบที่ 20 โดยพีคหลักของโทลูอินปรากฏที่  $783.12\text{ cm}^{-1}$ ,  $998.87\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602.00\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920.73\text{ cm}^{-1}$  และ  $3056.29\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C, C=C และ C-H นำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูล (Kapitán, Hecht, & Bouř, 2008) ภาพที่ 21 พบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพประกอบ 20 รามานสเปกตรัมของโทลูอิน



ภาพประกอบ 21 สเปกตรัมรามานมาตรฐานของโทลูอิน

#### 4.3 เปรียบเทียบการเลื่อนรามาณกับฐานข้อมูล

นำการเลื่อนรามาณหลักที่ปรากฏชัดเจนของสารตัวอย่างที่วัดมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลของพาราเซตามอล, แอสไพริน, แนนพทาซีน, อะซีโตน, เฮกเซน และโทลูอินเพื่อหาความคลาดเคลื่อน โดยแสดงการเปรียบเทียบในตารางที่ 3-8

ตาราง 3 เปรียบเทียบการเลื่อนรามาณของพาราเซตามอลกับฐานข้อมูล

ฐานข้อมูล	การเลื่อนรามาณ	ส่วนต่าง	%ความคลาดเคลื่อน
1374.00	1368.68	5.32	0.387 %
1611.00	1611.21	0.21	0.013 %
1651.00	1647.94	3.06	0.185 %
2931.00	2931.24	0.24	0.008 %
3069.00	3061.46	7.54	0.245 %

ตาราง 4 เปรียบเทียบการเลื่อนรามาณของแอสไพรินกับฐานข้อมูล

ฐานข้อมูล	การเลื่อนรามาณ	ส่วนต่าง	%ความคลาดเคลื่อน
1292.00	1292.73	0.73	0.056 %
1600.00	1605.07	5.07	0.317 %
1630.00	1632.65	2.62	0.162 %
2950.00	2941.73	8.27	0.280 %
3075.00	3079.53	4.53	0.147 %

ตาราง 5 เปรียบเทียบการเลื่อนรามาของแนฟทาไลน์กับฐานข้อมูล

ฐานข้อมูล	การเลื่อนรามา	ส่วนต่าง	%ความคลาดเคลื่อน
1021.60	1015.27	6.33	0.620%
1382.00	1378.13	3.87	0.280%
1454.50	1459.62	5.12	0.352 %
1577.00	1574.32	2.68	0.170%
3058.00	3056.29	1.71	0.055 %

ตาราง 6 เปรียบเทียบการเลื่อนรามาของอะซิโตนกับฐานข้อมูล

ฐานข้อมูล	การเลื่อนรามา	ส่วนต่าง	%ความคลาดเคลื่อน
790.00	783.12	6.88	0.871 %
1225.00	1216.14	8.86	0.723 %
1433.00	1434.62	1.62	0.113 %
1715.00	1711.86	3.14	0.183 %
2921.00	2923.36	2.36	0.080 %

ตาราง 7 เปรียบเทียบการเลือนรามาของเฮกเซนกับฐานข้อมูล

ฐานข้อมูล	การเลือนรามา	ส่วนต่าง	%ความคลาดเคลื่อน
892.00	889.96	2.04	0.228 %
1300.00	1299.09	0.91	0.070 %
1455.00	1450.25	4.75	0.326 %
2875.00	2873.26	1.74	0.060 %
2939.00	2933.86	5.14	0.175 %

ตาราง 8 เปรียบเทียบการเลือนรามาของโทลูอินกับฐานข้อมูล

ฐานข้อมูล	การเลือนรามา	ส่วนต่าง	%ความคลาดเคลื่อน
788.00	783.12	4.88	0.619 %
1001.00	998.87	2.13	0.213 %
1605.00	1602.00	3.00	0.187 %
2922.00	2920.73	1.27	0.043 %
3057.10	3056.29	0.81	0.026 %

โดยพีคหลักที่คลาดเคลื่อนมากที่สุดคืออะซิโตนที่ตำแหน่ง  $1216.14 \text{ cm}^{-1}$  คลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลไป  $8.86 \text{ cm}^{-1}$  และพีคหลักที่คลาดเคลื่อนน้อยที่สุดคือพาราเซตามอลที่ตำแหน่ง  $1611.21 \text{ cm}^{-1}$  คลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลไป  $0.21 \text{ cm}^{-1}$  จากนั้นแปลงค่าการเลือนรามากลับเป็นความยาวคลื่นด้วยสมการที่ 8 ผลลัพธ์จากตารางที่ 3-8 แสดงให้เห็นว่ารามาสเปกตรัมคลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลอยู่ในช่วง  $0.00711\text{-}0.286 \text{ nm}$

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยเรื่องแนวทางการพัฒนาระบบรามานสเปกโทรสโกปีสำหรับการใช้งานภาคสนาม ผู้วิจัยได้วัดผลจากสารตัวอย่างและทำการลดสัญญาณรบกวนด้วย Vancouver Raman Algorithm เพื่อทำให้เครื่องมีขนาดกะทัดรัดและเหมาะสมกับการนำไปใช้ในภาคสนาม หลังจากดำเนินงานแล้วสามารถสรุปผลการดำเนินการ โดยแบ่งหัวข้อในการสรุปผลดังต่อไปนี้

- 1.สรุปผลการวิจัย
- 2.อภิปรายผลการวิจัย
- 3.ข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ที่ประกอบไปด้วยอุปกรณ์ที่จำเป็นเท่านั้นเพื่อให้เครื่องมีขนาดเล็ก (128x216 mm) เหมาะสำหรับการใช้ในภาคสนามและราคาถูก โดยใช้โปรแกรม Vancouver Raman algorithm เพื่อลดสัญญาณรบกวน ทำการเลือกการเลื่อนรามานที่เด่นชัดจากสารตัวอย่างที่วัดได้นำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่ารามานสเปกตรัมที่วัดได้คลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลอยู่ในช่วง 0.00711-0.286 nm และเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของรามานสเปกตรัมกับฐานข้อมูลพบว่าสอดคล้องกันกับเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ที่ขายในเชิงพาณิชย์ ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าแนวทางการพัฒนาเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์เพื่อใช้ในภาคสนามนั้นเหมาะสมและเชื่อถือได้

#### 5.2 อภิปรายผลการวิจัย

การวิเคราะห์สารตัวอย่างแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือการวิเคราะห์แบบเชิงคุณภาพ มีสารตัวอย่างทั้งหมด 6 สาร กลุ่มของแข็งได้แก่พาราเซตามอล (Paracetamol), แอสไพริน (Aspirin) และแนฟทาลีน (Naphthalene) และกลุ่มของเหลวได้แก่ อะซิโตน (Acetone), เฮกซะเซน (N-Hexane) และโทลูอีน (Toluene)

ทำการเปรียบเทียบการวัดสารด้วย Objective lens ที่มีกำลังขยายแตกต่างกัน 10 เท่า, 20 เท่า, 40 เท่า และ 100 เท่า เนื่องจากการปรับระยะโฟกัสให้สั้นลงส่งผลโดยตรงทำให้เครื่องเล็กลง จึงทำการเปรียบเทียบ objective lens ที่มีกำลังขยาย โดย objective lens ที่มีกำลังขยาย 10 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x237 mm, 20 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x216 mm, 40 เท่ามีขนาดเครื่อง

128x214 mm และ 100 เท่ามีขนาดเครื่อง 128x213 mm เมื่อ objective lens มีกำลังขยายมากขึ้นขนาดของระบบเล็กลง แต่ objective lens ที่มีกำลังขยาย 20 เท่า, 40 เท่า และ 100 เท่า นั้นมีความแตกต่างของขนาดระบบน้อย

ผลจากการวิจัยได้กราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) กับการเลื่อนรามาาน (Raman shift) โดยพีคหลักของพาราเซตามอลปรากฏที่  $1368.68\text{ cm}^{-1}$ ,  $1611.21\text{ cm}^{-1}$ ,  $1647.94\text{ cm}^{-1}$ ,  $2931.24\text{ cm}^{-1}$  และ  $3061.46\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-N, C=C, C=O, C-H, N-H และ O-H พีคหลักของแอสไพรินปรากฏที่  $1292.73\text{ cm}^{-1}$ ,  $1605.07\text{ cm}^{-1}$ ,  $1632.65\text{ cm}^{-1}$ ,  $2941.73\text{ cm}^{-1}$  และ  $3079.53\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-N, C=C, C=O, C-H และ O-H พีคหลักของแนฟทาลีนปรากฏที่  $1015.27\text{ cm}^{-1}$ ,  $1378.13\text{ cm}^{-1}$ ,  $1459.62\text{ cm}^{-1}$ ,  $1574.32\text{ cm}^{-1}$  และ  $3056.29\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C, C=C และ C-H พีคหลักของอะซิโตนปรากฏที่  $783.12\text{ cm}^{-1}$ ,  $1216.14\text{ cm}^{-1}$ ,  $1434.62\text{ cm}^{-1}$ ,  $1711.86\text{ cm}^{-1}$  และ  $2923.36\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C, C=O และ C-H พีคหลักของเฮกเซนปรากฏที่  $889.96\text{ cm}^{-1}$ ,  $1299.09\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450.25\text{ cm}^{-1}$ ,  $2873.26\text{ cm}^{-1}$  และ  $2933.86\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C และ C-H พีคหลักของโทลูอีนปรากฏที่  $783.12\text{ cm}^{-1}$ ,  $998.87\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602.00\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920.73\text{ cm}^{-1}$  และ  $3056.29\text{ cm}^{-1}$  พบพันธะ C-C, C=C และ C-H นำข้อมูลที่วัดได้มาเปรียบเทียบกับโครงสร้างกับฐานข้อมูลพบว่าผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

นำการเลื่อนรามาานหลักที่ปรากฏชัดเจนของสารตัวอย่างที่วัดมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลเพื่อหาความคลาดเคลื่อน โดยพีคหลักที่คลาดเคลื่อนมากที่สุดคืออะซิโตนที่ตำแหน่ง  $1216.14\text{ cm}^{-1}$  คลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลไป  $8.86\text{ cm}^{-1}$  และพีคหลักที่คลาดเคลื่อนน้อยที่สุดคือพาราเซตามอลที่ตำแหน่ง  $1611.21\text{ cm}^{-1}$  คลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลไป  $0.21\text{ cm}^{-1}$  จากนั้นแปลงค่าการเลื่อนรามาานกลับเป็นความยาวคลื่นด้วยสมการที่ 8 ผลลัพธ์จากตารางแสดงให้เห็นว่ารามาานสเปกตรัมคลาดเคลื่อนจากฐานข้อมูลอยู่ในช่วง  $0.00711\text{--}0.286\text{ nm}$

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ตำแหน่งการวางเลนส์มีผลกับการวัดและคุณภาพสัญญาณอย่างมาก ควรปรับระยะอย่างละเอียดเพื่อหาสัญญาณรามาานที่ดีที่สุด

5.2.2 ก่อนวัดสัญญาณรามาานตรวจสอบและวัด background noise ใหม่ทุกครั้งโดยรอให้สัญญาณนิ่งเพื่อเพิ่มคุณภาพสัญญาณรามาาน และควรใช้เป็นมาตรฐานเดียวกันทั้งหมดในการวัดครั้งนั้นๆ

5.2.3 เมื่อไฟกำลังแสงจากเลนส์เข้าสู่สเปกโตรมิเตอร์ให้เลือกตำแหน่งไฟกำลังแสงไปยังตำแหน่งรับสัญญาณของสเปกโตรมิเตอร์เพื่อคุณภาพสัญญาณที่ดีที่สุด

5.2.4 การวัดของเหลวควรรู้ใช้หลอดควิเวทท์ Cuvette เพื่อลดสัญญาณรบกวนที่สะท้อนมาจากขวดแก้วที่บรรจุ

5.2.5 ฟิลเตอร์กรองแสงมีผลกับช่วงของการวัดสัญญาณ ควรเลือกฟิลเตอร์กรองแสงให้เหมาะสมกับเลเซอร์ที่ใช้ในการวัดเพื่อสามารถเก็บช่วงของการวัดได้ครบทุกช่วง

5.2.6 สามารถเลือก integration time ให้เหมาะสมกับสารตัวอย่าง หากเวลาในการรวบรวมสัญญาณน้อย สัญญาณรบกวนโดยรวมก็ลดน้อยลงเช่นกัน

5.2.7 ติดตั้งโปรแกรม Vancouver Raman ลงใน Raspberry Pi ที่สามารถใช้งาน MATLAB และติดตั้งอุปกรณ์ลงในกล่องจะสามารถสร้างเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์แบบพกพาเพื่อใช้ในภาคสนามได้



## บรรณานุกรม

- Abedin, M. N., Bradley, A. T., Misra, A. K., Bai, Y., Hines, G. D., & Sharma, S. K. (2018). Standoff ultracompact micro-Raman sensor for planetary surface explorations. *Applied Optics*, 57(1), 62-68.
- Banwell, C. N. (1994). *Fundamentals of molecular spectroscopy*. London; New York: McGraw-Hill.
- Drescher, D., & Kneipp, J. (2012). Nanomaterials in complex biological systems: insights from Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 41(17), 5780-5799.
- EINECS. (2006). CAS DataBase. [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_110-54-3\\_Raman.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_110-54-3_Raman.htm)
- Glasstone, S. L. D. (1962). *Elements of Physical Chemistry (By> Samuel Glasstone and David Lewis*. Princeton, N.J., Van Nostrand.
- Gnyba, M., Smulko, J., Kwiatkowski, A., & Wierzba, P. (2011). Portable Raman spectrometer - Design rules and applications. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 59.
- Haynes, W. M., Lide, D. R., & Bruno, T. J. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics*: CRC press.
- Jehlicka, J., Culka, A., Bersani, D., & Vandenabeele, P. (2017). Comparison of seven portable Raman spectrometers: beryl as a case study: Beryl identification by portable Raman instruments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48.
- Jensen, L., Mortensen, P., Trane, R., Harris, P., & Berg, R. (2009). Reaction Kinetics of Acetone Peroxide Formation and Structure Investigations Using Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Applied Spectroscopy*, 63, 92-97.
- Kapitán, J., Hecht, L., & Bouř, P. (2008). Raman spectral evidence of methyl rotation in liquid toluene. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 10 1003-1008.
- Kolesov, B. A., Mikhailenko, M. A., & Boldyreva, E. V. (2011). Dynamics of the intermolecular hydrogen bonds in the polymorphs of paracetamol in relation to crystal packing and conformational transitions: a variable-temperature polarized



- Raman spectroscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(31), 14243-14253.
- Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*: Elsevier.
- McCreery, R. L. (2005). *Raman spectroscopy for chemical analysis*: John Wiley & Sons.
- Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121, 501-502.
- Schrader, B. (2008). *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*: John Wiley & Sons.
- Shimanouchi, T. (1977). Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(3), 993-1102.
- Somerville, W., Le Ru, E., Northcote, P., & Etchegoin, P. (2010). High performance Raman spectroscopy with simple optical components. *American Journal of Physics* 78, 671-677
- Spectral, F. (2017). SpectraBase. *John Wiley & Sons*  
<https://spectrabase.com/compound/7AZ8DZAeGid#7ZdLb5TGbEA>
- Zhao, J., Lui, H., McLean, D. I., & Zeng, H. (2007). Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 61(11), 1225-1232.
- แก้วใจจง, ป. (2561). การพัฒนารามานสเปกโตรสโคปีแบบส่งผ่านสำหรับการศึกษาวิเคราะห์ทางเคมี. มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.



## อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm

กำหนดตัวแปร

waveNumber = Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )

originalRaman = สัญญาณรามานดั้งเดิม

fluo = สัญญาณรบกวน fluorescence

raman = สัญญาณรามานบริสุทธิ์

polyOrder = ลำดับพหุนาม

errThreshold = เกณฑ์ข้อผิดพลาดที่กำหนดไว้

nPoints = จำนวนจุดของการทำให้ smoothing

nIter = จำนวนรอบการทำซ้ำ

```

1  function [fluo, raman, waveNumber] = vancouver(waveNumber, originalRaman, varargin)
2  % Implementation of the Vancouver Raman Algorithm.
29
30  if ~iscolumn(originalRaman)
31  %Make sure inputs are columns
32  originalRaman = originalRaman(:);
33  end
34  if ~iscolumn(waveNumber)
35  waveNumber = waveNumber(:);
36  end
37
38  % only want 4 optional inputs at most
39  numVarArgs = length(varargin);
40  if numVarArgs > 4
41  error('vancouver:TooManyInputs', ...
42  'requires at most 4 optional inputs: polyOrder, errThreshold, nPoints, nIter');
43  end
44  % set defaults for optional inputs
45  optArgs = {11 0.05 1 100};
46  % skip any new inputs if they are empty
47  newVals = cellfun(@(x) ~isempty(x), varargin);
48  % now put these defaults into the optArgs cell array, and overwrite the ones
49  % specified in varargin.

```

```

50 - optArgs(newVals) = varargin(newVals);
51 - % Place optional args in memorable variable names
52 - [polyOrder, errThreshold, nPoints, nIter] = optArgs{:};
53 -
54 - % Initialize data
55 - prevRaman      = originalRaman;
56 - prevWaveNumber = waveNumber;
57 - currRaman      = prevRaman;
58 - currWaveNumber = prevWaveNumber;
59 - prevDev       = 0;
60 -
61 - % Necessary to turn off warnings
62 - warning('off', 'MATLAB:polyfit:RepeatedPointsOrRescale')
63 -
64 - doFlag = true;           % do-while flag
65 - iter = 1;               % First iteration
66 - while doFlag
67 -     % Polynomial fitting
68 -     p = polyfit(currWaveNumber, currRaman, polyOrder);
69 -     fitPoly = polyval(p, currWaveNumber);
70 -     % Calculate residual
71 -     residual = currRaman - fitPoly;
72 -     % Calculate deviation

```

ภาพประกอบ 23 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 2

```

73 - dev = std(residual, true); % Normalized by N
74 - if iter == 1
75 -     % Peak Removal
76 -     peakIdx = (prevRaman > (fitPoly + dev));
77 -     currRaman = prevRaman(~peakIdx);
78 -     currWaveNumber = prevWaveNumber(~peakIdx);
79 - else
80 -     % Reconstruction model input
81 -     idx2keep = (prevRaman < (fitPoly + dev));
82 -     currRaman(idx2keep) = prevRaman(idx2keep);
83 -     tmpRaman = (fitPoly + dev);
84 -     currRaman(~idx2keep) = tmpRaman(~idx2keep);
85 - end
86 -
87 - % Calculate stop criteria
88 - criteria = (abs((dev-prevDev)/dev) < errThreshold) || (iter > nIter);
89 - if criteria % Meet criteria?
90 -     doFlag = false; % Exit loop
91 - end
92 - % verbose
93 - % fprintf('Iteration %d of %d\n', iter, nIter);
94 -
95 - % Update data

```

## ภาพประกอบ 24 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 3

```

96 -     prevRaman = currRaman;
97 -     prevWaveNumber = currWaveNumber;
98 -     prevDev = dev;
99 -     % Increase loop counter
100 -     iter = iter + 1;
101 - end
102
103 % Interpolate in order to subtract fluorescence from original spectrum
104 fitPolyFinal = interp1(currWaveNumber, fitPoly, waveNumber, 'makima', 'extrap');
105 % Pure Raman Spectrum
106 raman = originalRaman - fitPolyFinal;
107 % Fluorescence Background Spectrum
108 fluo = fitPolyFinal;
109 % Boxcar smoothing (default: 'moving', sgolay)
110 raman = smooth(raman, nPoints, 'moving');
111 % Avoid negative data points
112 raman = raman - min(raman);
113 fluo = smooth(fluo, nPoints, 'moving');
114 % Restore warning
115 warning('on', 'MATLAB:polyfit:RepeatedPointsOrRescale')
116 end % function
117 % EOF

```

## ภาพประกอบ 25 อธิบายโปรแกรม Vancouver Raman Algorithm 4

บรรทัดที่ 1-2 ประกาศ function ชื่อ Vancouver โดยรับ input เป็น waveNumber, originalRaman และ varargin และ output เป็น fluo, raman และ wavenumber

บรรทัดที่ 30-36 ยืนยันว่าข้อมูลที่รับมาเป็น column vector ด้วยคำสั่ง if และ iscolumn เพื่อเช็ค originalRaman ถ้าเป็น column vector และจบคำสั่งด้วย end และทำวิธีเดียวกันเพื่อเช็ค column vector กับ wavenumber

บรรทัดที่ 38-43 ประกาศ numVarArgs กำหนด input ให้มีได้สูงสุด 4 ตัว คือ polyOrder, errThreshold, nPoints และ nIter ด้วยคำสั่ง if ถ้า จำนวน input มีเกิน 4 จะแสดง error และจบคำสั่งด้วย end

บรรทัดที่ 44-52 ตำแหน่งนั้นว่างเปล่า ด้วยการกำหนดตัวแปร newVals โดยเช็คว่ามีช่องว่าง ด้วย isempty และนำมาใช้กับทุกฟังก์ชัน ใส่ค่า input ใน newVals ไว้ลงใน optArgs และกำหนดชื่อของค่า input จากตัวแปร เป็น polyOrder, errThreshold, nPoints และ nIter ตามลำดับ

บรรทัดที่ 54-59 กำหนดเงื่อนไขเริ่มต้นก่อนเริ่มต้นการลบสัญญาณรบกวน

บรรทัดที่ 61-65 เปิดการแจ้งเตือน polyfit ของโปรแกรม matlab และกำหนดตัวแปร doFlag เป็น true และกำหนดการทำซ้ำครั้งแรก เป็น 1

บรรทัดที่ 66-85 ใช้คำสั่งการวนซ้ำ while กับตัวแปร doFlag ใช้คำสั่ง polyfit (Polynomial curve fitting) เพื่อทำแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งจากค่าที่กำหนดไว้ก่อนหน้า กำหนดตัวแปร fitPoly เพื่อเก็บค่าการ Polynomial evaluation จากคำสั่ง polyfit ทำการคำนวณ residual และทำการคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน จากนั้นสร้างเงื่อนไข if โดยที่ iter = 1 ทำการเก็บ peak ที่สำคัญในรอบแรกของการทำซ้ำเพื่อป้องกันการลบข้อมูลโดยไม่จำเป็นจากกระบวนการลบสัญญาณรบกวน ในตัวแปร peakIdx เมื่อสัญญาณรบกวนดั้งเดิมมีค่ามากกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งรวมกับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และถ้าไม่ใช้การวนซ้ำครั้งแรก จะทำการประกอบ input เข้าใหม่ โดยจะเก็บสัญญาณรบกวนที่มีขนาดน้อยกว่าไว้เป็นข้อมูลดั้งเดิม และสัญญาณที่มากกว่าแบบจำลองพหุนาม จะถือว่าเป็นสัญญาณรบกวน โดยจะใช้แบบจำลองพหุนามและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็นสัญญาณ input ในรอบถัดไป

บรรทัดที่ 87-101 กำหนดเกณฑ์ในการหยุดการวนซ้ำ โดยคิดจาก Error threshold ที่กำหนดไว้ที่ 5% ถ้ามีค่าความผิดพลาดมากกว่า 5% จะทำการเริ่มกระบวนการวนซ้ำ แต่ถ้าค่าความผิดพลาดน้อยกว่า 5% จะหยุด

บรรทัดที่ 103-117 สอดแทรกข้อมูลใหม่เพื่อลบสัญญาณรบกวนออกจากสัญญาณเดิม เพื่อหาสัญญาณรบกวนบริสุทธิ์ โดย นำสัญญาณรบกวนดั้งเดิมลบกับแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งไว้รอบสุดท้าย เปิดการแจ้งเตือน polyfit ของโปรแกรม matlab และจบโปรแกรม Vancouver

## โปรแกรมเขียนกราฟรามานโดยผ่านการลบสัญญาณรบกวนจากโปรแกรม Vancouver

```

1  %% vancouver_script
2  [waveNumber, originalRaman] = importfile('100obj4s12.8x21.3.txt');
3
4  %% Vancouver algorithm (automatic fluorescence removal)
5  [fluo, raman, waveNumber] = vancouver(waveNumber, originalRaman);
6
7  %% Plot data
8  figure; set(gcf, 'color', 'w');
9  plot(waveNumber, originalRaman, waveNumber, fluo, waveNumber, raman)
10 legend({'Original Raman Signal' 'Fluorescence Background' 'Pure Raman Spectrum' }, 'FontSize', 12);
11 xlabel('Raman Shift (cm-1)', 'FontSize', 12)
12 ylabel('Intensity (a.u.)', 'FontSize', 12)
13 title('Vancouver Raman Algorithm', 'FontSize', 12)
14 set(gca, 'FontSize', 12)
15 axis tight
16
17 % EOF

```

### ภาพประกอบ 26 อธิบายโปรแกรมเขียนกราฟรามานสเปกตรัม

ทำการ import ข้อมูลสัญญาณรามานจากไฟล์ที่ต้องการลบสัญญาณรบกวน และเรียกใช้โปรแกรม Vancouver เพื่อลบสัญญาณรบกวน จากนั้นทำการพล็อตข้อมูล 3 ค่าได้แก่สัญญาณรามานดั้งเดิม, สัญญาณรบกวน และสัญญาณรามานบริสุทธิ์ โดย แกนตั้งเป็นค่า Intensity และแกนนอนเป็น Raman shift (cm<sup>-1</sup>)

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ธิดิ แซ่ยี่
วัน เดือน ปี เกิด	10 มิถุนายน 2540
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2559 มัธยมศึกษาปีที่6 (วิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์) จากโรงเรียน วัดราชโอรส พ.ศ. 2563 วิทยาศาสตร์บัณฑิตคณะวิทยาศาสตร์สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 84 ซอยเอกชัย 54 ถนนเอกชัย แขวงบางบอน เขตบางบอน กรุงเทพมหานคร 10150

