



การพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณสารหนูอย่างง่ายในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮไดรด์
เจเนอเรชัน โดยใช้อนุภาคควอนตัมดอทเป็นสารตรวจวัด

METHOD DEVELOPMENT FOR A SIMPLE DETERMINATION OF ARSENIC IN WATER
SAMPLE USING HYDRIDE GENERATION COUPLED WITH QUANTUM DOTS AS
DETECTION PROBE

อรรพวรรณ เทพมณี

บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณสารหนูอย่างง่ายในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮโดรด์
เจเนอเรชัน โดยใช้อนุภาคควอนตัมดอทเป็นสารตรวจวัด



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
การศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

METHOD DEVELOPMENT FOR A SIMPLE DETERMINATION OF ARSENIC IN
WATER SAMPLE USING HYDRIDE GENERATION COUPLED WITH
QUANTUM DOTS AS DETECTION PROBE



ORAPHAN THEPMANEE

A Thesis Submitted in partial Fulfillment of Requirements
for MASTER OF EDUCATION (Chemistry)
Faculty of Science Srinakharinwirot University

2018

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์

เรื่อง

การพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณสารหนูอย่างง่ายในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮโดรด์
เจเนอเรชั่น โดยใช้อนุภาคควอนตัมคอตเป็นสารตรวจวัด

ของ

อรพรรณ เทพมณี

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

ที่ปรึกษาหลัก

ประธาน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นวลละออ รัตนวิมานวงศ์)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กาญจนา อูไรสินธุ์)

ที่ปรึกษาร่วม

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์)

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ)

ชื่อเรื่อง	การพัฒนาวิธีตรวจวัดปริมาณสารหนูอย่างง่ายในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮโดรด์
ผู้วิจัย	เจนเนอเรชั่น โดยใช้อนุภาคควอนตัมดอทเป็นสารตรวจวัด
ปริญญา	อรรพวรรณ เทพมณี
ปีการศึกษา	การศึกษามหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษา	2561
	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นวลละออ รัตนวิมานวงศ์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายสำหรับตรวจวัดน้ำตัวอย่าง ด้วยเทคนิคไฮโดรด์เจเนอเรชั่นร่วมกับการใช้แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซินิก (MSA-CdTe@QDs) เป็นสารตรวจวัด ที่ถูกเคลือบอยู่บนแถบกระดาษที่สอดอยู่ด้านบนของฝาขวดทำปฏิกิริยา เพื่อเกิดปฏิกิริยากับสารหนูในน้ำตัวอย่างในรูปของแก๊สอาร์ซีน ซึ่งส่งผลให้เกิดการระงับการวาวแสงของควอนตัมดอทตามความเข้มข้นของสารหนูในสารละลาย โดยสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเป็นแก๊สอาร์ซีน คือ การใช้ผงสังกะสี 2.0 กรัม และกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม สำหรับน้ำตัวอย่างปริมาตร 30 มิลลิลิตร และใช้เวลา 25 นาทีในการเกิดปฏิกิริยา ก่อนวัดการลดลงของการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมที่ความยาวคลื่น 525.0 นาโนเมตร โดยใช้ความยาวคลื่นสำหรับการกระตุ้นที่ 278.5 นาโนเมตร ทั้งนี้ระบบที่พัฒนาขึ้นมีค่าขีดจำกัดของการตรวจพบ (LOD) และค่าขีดจำกัดการตรวจวัดเชิงปริมาณ (LOQ) เท่ากับ 0.0217 และ 0.0724 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยช่วงความเข้มข้นที่ตรวจวัดได้ระหว่าง 0.02 – 30.00 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ระบบที่พัฒนาขึ้นยังสามารถลดผลการรบกวนจาก S^{2-} , Hg^{2+} , และ Pb^{2+} ในการตรวจวัดสารหนูได้ โดยการใช้แถบกระดาษที่ชุบด้วยสารละลายอิมมูโนของเลดอะซิเตต และลดผลการรบกวนจาก Sn^{2+} โดยการใช้แถบกระดาษที่ชุบด้วยสารละลายเมอคิวรีคลอไรด์อิมมูโนตัว ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้จึงเป็นการพัฒนาชุดตรวจวัดปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างที่ง่ายและให้ผลรวดเร็ว มีความแม่นยำ ความไวและความจำเพาะเจาะจงสูง และมีการใช้สารเคมีปริมาณเพียงเล็กน้อย

คำสำคัญ : สารหนู, แก๊สอาร์ซีน, แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอท, การระงับการวาวแสง, ชุดทดสอบ

Title	METHOD DEVELOPMENT FOR A SIMPLE DETERMINATION OF ARSENIC IN WATER SAMPLE USING HYDRIDE GENERATION COUPLED WITH QUANTUM DOTS AS DETECTION PROBE
Author	ORAPHAN THEPMANEE
Degree	MASTER OF EDUCATION
Academic Year	2018
Thesis Advisor	Assistant Professor Nuanlaor Ratanawimarnwong , Ph.D.

This research aims to develop a simple paper-based device for arsenic determination in water samples. The hydride generation technique is coupled with mercaptosuccinic acid capped cadmium telluride quantum dots as a detection probe were applied in the detection system. MSA-CdTe@QDs were coated on paper strip, which was placed inside the drilled hole cover cap of reaction bottle in order to react with the developed arsine, resulting in fluorescent quenching of the QDs upon the concentration of arsenic in the solutions. The optimum conditions for arsine generation were 2.0 g of zinc powder, 1.5 g of sulfamic acid, and 30 mL of water sample with reaction time of 25 minutes. The excitation and emission wavelengths for fluorescent detection were 278.8 nm and 525.0 nm, respectively. The proposed system provided a limit of detection (LOD) and a limit of quantitation (LOQ) of 0.0217 and 0.0724 mg/l, respectively, and a detection range from 0.02 to 30.00 ppm. In addition, the detection approach may improve the tolerance level in the presence of S^{2-} , Hg^{2+} , and Pb^{2+} interferences for arsenic detection by applying saturated lead acetate solution coated on a paper strip, while interference from Sn^{2+} could be reduced by saturated mercury (II) chloride solution coated on a paper strip. Therefore, this developed approach provided simple, fast, accurate, and selective detection of an arsenic-contaminated water sample. Moreover, the reagents used for the detection were significantly reduced.

Keyword : Arsenic, Arsine gas, Cadmium telluride quantum dots, Fluorescence quenching,
Test kits

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีเนื่องจาก ผู้วิจัยได้รับความกรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางในการทำวิจัยจาก ผศ.ดร.นวลละออ รัตนวิมานวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลักปริญญานิพนธ์ และ ผศ.ดร.เกรียงศักดิ์ ส่งศรีโรจน์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมปริญญานิพนธ์ ผู้สละเวลาและให้ความช่วยเหลือผู้วิจัยตลอดการทำวิจัย ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งใจ และขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.กาญจนา อุไรสินธร ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำในการปรับปรุงแก้ไขให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้นและกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ ผู้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และให้คำแนะนำในการปรับปรุงแก้ไขงานวิจัยที่ดีเสมอมา

ขอกราบขอบพระคุณ โครงการส่งเสริมการผลิตครูที่มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ (สควค.) สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) ที่สนับสนุนเงินทุนสำหรับการศึกษาและวิจัยจนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.อติยา ศิริวิญญานนท์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ในการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.กัลยา ประไพพนพ ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมีในการทำวิจัย

ท้ายสุดผู้วิจัยขอขอบพระคุณ บิดามารดา และสมาชิกในครอบครัวทุกท่าน ที่ให้การสนับสนุนในด้านการศึกษา และเป็นกำลังใจที่ดีให้เสมอมา ขอขอบคุณกัลยาณมิตรทุกท่านที่อยู่เคียงข้างกันเสมอมา คุณค่าและประโยชน์จากการทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้เป็นแนวทางในการพัฒนาการศึกษาของประเทศต่อไป

อรพรรณ เทพมณี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1. ภูมิหลัง	1
2. ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	4
3. ความสำคัญของงานวิจัย	4
4. ขอบเขตของงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
1. การปนเปื้อนของสารหนู.....	7
2. การวิเคราะห์ปริมาณสารหนู.....	11
2.1 เทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรสโกปี	12
2.2 เทคนิคอินดักทีฟพลาสมา.....	13
2.3 เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี	16
2.4 การใช้ชุดทดสอบสารหนู (As Test-kit)	18
3. ควอนตัมดอทและการประยุกต์ใช้.....	20
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	27
1. อุปกรณ์เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	27

1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	27
1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	28
1.3 การเตรียมสารเคมี.....	28
2. วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
2.1 ศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน	28
2.2 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐาน กระดาศอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น.....	30
2.3 ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาศอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณ สารหนู.....	31
2.4 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน	32
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	35
1. ศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน.....	36
1.1 ชนิดและปริมาณของกรด.....	38
1.2 ปริมาณของผงสังกะสี (Zinc powder).....	42
1.3 ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง.....	43
1.4 ปริมาตรของควอนตัมดอท	45
1.5 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน	46
2. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐาน กระดาศอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น	47
2.1 ไอออนหรือสารประกอบที่อยู่ในน้ำตามธรรมชาติ ได้แก่ Na^+ K^+ NH_4^+ CO_3^{2-} SO_4^{2-} และ S^{2-}	47
2.2 ไอออนหรือสารประกอบที่สามารถเกิดสารประกอบไฮโดรด์และเกิดเป็นไอระเหยได้ ได้แก่ Hg^{2+} Pb^{2+} และ Sn^{2+}	47
2.3 วิธีป้องกันการรบกวนเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการตรวจวัดสารหนู.....	49

1) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของซัลไฟด์ไอออน (S^{2-})	49
2) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของเมอคิวรี (II) ไอออน (Hg^{2+})	49
3) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของเลด (II) ไอออน (Pb^{2+})	50
4) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของสแตนนัส (II) ไอออน (Sn^{2+})	51
3. ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสาร หนู	53
3.1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)	53
3.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)	54
3.3 ความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (Precision, %RSD)	54
3.4 ร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)	56
3.5 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range)	57
3.6 เปรียบเทียบความถูกต้องในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูสำหรับน้ำตัวอย่างของวิธี ทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายกับเทคนิค ICP-OES	57
4. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน	59
4.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ...	59
4.1.2 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของ MSA-CdTe QDs ด้วย เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)	60
บทที่ 5 สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	66
ข้อเสนอแนะ	68
บรรณานุกรม	70
ภาคผนวก	74
ประวัติผู้เขียน	91



สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 ค่ามาตรฐานของปริมาณสารหนู.....	11
ตาราง 2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนูด้วยชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้น	30
ตาราง 3 ศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของไอออน S^{2-} , Hg^{2+} , Pb^{2+} และ Sn^{2+} ที่มีได้ในสารละลาย (tolerant limit)	52
ตาราง 4 ประสิทธิภาพของระบบที่พัฒนาขึ้น เปรียบเทียบกับชุดทดสอบอื่น และเทคนิคมาตรฐาน	55
ตาราง 5 ปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำผิวดินที่ได้จากวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น	56
ตาราง 6 เปรียบเทียบปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น และปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES โดยใช้วิธีทางสถิติ Independent Sample t-test.....	58

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพประกอบ 1 อาการของผู้ป่วยโรคไข้ดำ	8
ภาพประกอบ 2 แผนภาพแสดงองค์ประกอบของเครื่องมือสำหรับเทคนิคคลอไรด์เจเนอเรชัน	13
ภาพประกอบ 3 แผนภาพแสดงองค์ประกอบของระบบการวิเคราะห์สารหนูด้วยเทคนิค SPE ร่วมกับ HPLC-ICP-MS	15
ภาพประกอบ 4 ปฏิกริยาของไอโอดีนกับ Leuco malachite green	16
ภาพประกอบ 5 ปฏิกริยาของไอโอดีนกับ Toluidine blue และ Safranin O	17
ภาพประกอบ 6 ชุดทดสอบสารหนู และแถบสีมาตรฐานของสารหนูที่ทดสอบด้วยวิธีก๊อชชาร์ท ...	19
ภาพประกอบ 7 ขนาดและสีของควอนตัมดอท	21
ภาพประกอบ 8 โครงสร้างของควอนตัมดอท	22
ภาพประกอบ 9 อุปกรณ์สำหรับเทคนิคการไหลในการตรวจวัดแก๊สอาร์ซีน ด้วย CdS-MAA QDs	23
ภาพประกอบ 10 ปฏิกริยาของสารหนูและ L-cysteine ที่เคลือบบน CdTe ควอนตัมดอท	24
ภาพประกอบ 11 ชุดทดสอบสารหนู	29
ภาพประกอบ 12 อุปกรณ์แก๊สดีฟฟิวชันสำหรับศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MSA-CdTe QDs และแก๊สอาร์ซีน.....	34
ภาพประกอบ 13 ลักษณะทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ภายใต้แสงธรรมชาติ (ภาพซ้าย) และการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ภายใต้แสงยูวี (ภาพขวา)	36
ภาพประกอบ 14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (เส้นประ) ที่ความยาวคลื่น 504.0 nm และการวาว แสง (เส้นทึบ) ที่ความยาวคลื่น 525.0 nm ของ MSA-CdTe QDs.....	37
ภาพประกอบ 15 (ก) ขวดทำปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน (ข) ผลการเปรียบเทียบการวาวแสงของ MSA-CdTe QDs ที่ลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ภายใต้แสงยูวี (ค) ผลการเปรียบเทียบสี ที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs เมื่อเกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ภายใต้แสงปกติ.....	38

ภาพประกอบ 16 ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	40
ภาพประกอบ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างการวาวแสงที่เปลี่ยนไปของควอนตัมดอท กับความเข้มข้นของสารหนู	41
ภาพประกอบ 18 ผลของปริมาณของกรดซัลฟามิกที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	42
ภาพประกอบ 19 ผลของปริมาณของผงสังกะสีที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	43
ภาพประกอบ 20 ผลของปริมาตรของน้ำตัวอย่างที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	44
ภาพประกอบ 21 ผลของปริมาตรของควอนตัมดอทที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	45
ภาพประกอบ 22 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	46
ภาพประกอบ 23 ผลของไอออนที่ศึกษาผลรบกวนการวิเคราะห์ที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท.....	48
ภาพประกอบ 24 กราฟมาตรฐานของสารหนู (ก) ช่วงความเข้มข้น 1.00 ถึง 30.0 มิลลิกรัมต่อลิตร (ข) ช่วงความเข้มข้น 0.01 ถึง 1.00 มิลลิกรัมต่อลิตร.....	53
ภาพประกอบ 25 ภาพโครงสร้างระดับพื้นผิวของ MSA-CdTe QDs ที่ได้จากการส่องกล้อง SEM (ก) ก่อนเกิดปฏิกิริยา (ข) หลังเกิดปฏิกิริยากับสารมาตรฐานของสารหนู.....	59
ภาพประกอบ 26 ค่า binding energy ของ tellurium จาก MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS .	60
ภาพประกอบ 27 ค่า binding energy ของ sulfur จาก MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS.....	61
ภาพประกอบ 28 กลไกการเกิด fluorescent quenching ของ cysteine capped CdTe@QDs ด้วยแก๊สอาร์ซีน (AsH ₃)	62
ภาพประกอบ 29 ค่า binding energy ของ arsenic ที่ทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS.....	63

ภาพประกอบ 30 ค่า binding energy ของ cadmium จาก MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS(ก) ทำการวิเคราะห์ก่อนผ่านแก๊ส AsH ₃ (ข) ทำการวิเคราะห์หลังผ่านแก๊ส AsH ₃	64
ภาพประกอบ 31 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง AsH ₃ กับ MSA-CdTe QDs	65
ภาพประกอบ 32 ผลการศึกษาวิธีการลดผลรบกวนของไอออน S ²⁻ Hg ²⁺ Pb ²⁺ และ Sn ²⁺ ด้วย สารละลายอิมิตัวบนแถบกระดาษ B.....	76
ภาพประกอบ 33 การนำเสนอผลงานการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 11 (The 11 th National Science Research Conference).....	77



บทที่ 1

บทนำ

1. ภูมิหลัง

การปนเปื้อนของสารหนู (Arsenic) ในสิ่งแวดล้อมไม่ว่าจะเป็นในดิน น้ำ หรืออากาศ เกิดจากหินและแร่บนผิวโลกมีสารหนูเป็นองค์ประกอบ และยังเกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การเผาถ่านหิน ถลุงแร่ อบไม้ ผลิตสี หรือการใช้สารกำจัดศัตรูพืช ทำให้มีสารหนูตกค้างในสิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก สารหนูในธรรมชาติส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารหนูอนินทรีย์ คือ Arsenite (As III) และ Arsenate (As V) (He, Luis A. Colón, & Aga, 2016) ซึ่งพบว่ามีความเป็นพิษมากกว่าสารหนูอินทรีย์ (organic arsenic, methylated arsenic compounds, arsenobetaine) นอกจากนี้สารหนูอนินทรีย์เหล่านี้ยังละลายน้ำได้ดีจึงถูกกระแสน้ำพัดพาไปและสะสมอยู่ในตะกอนดิน ทำให้พืชมีการดูดซึมสารหนูเข้าไปสะสมในส่วนต่างๆ ของพืช เมื่อสัตว์ซึ่งรวมถึงมนุษย์บริโภคพืชเหล่านี้จึงเกิดการสะสมสารหนูในร่างกายด้วย นอกจากการบริโภคพืชหรือสัตว์ที่มีสารหนูสะสมอยู่ มนุษย์ยังได้รับสารหนูจากการบริโภคน้ำจากแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อน การสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมที่มีสารหนูตกค้าง และการหายใจเอาอากาศที่มีสารหนูเข้าไป ผู้ที่ได้รับสารหนูในปริมาณมากจะมีอาการระคายเคืองเนื้อเยื่ออวัยวะ คลื่นไส้ อาเจียน เป็นตะคริว หัวใจล้มเหลวและเสียชีวิตได้ และหากได้รับสารหนูติดต่อกันเป็นเวลานาน จะทำให้เกิดรอยดำที่ผิวหนัง เรียกว่า “ไข้ดำ” แขนขาอ่อนเพลีย เป็นมะเร็งผิวหนังและปอด และเกิดการกลายพันธุ์ของทารกในครรภ์ได้ (Watts, O'Reilly, Marcilla, Shaw, & Ward, 2010) ตัวอย่างการปนเปื้อนของสารหนูสู่สิ่งแวดล้อมครั้งรุนแรงในประเทศไทย คือ ที่ อ.ร่อนพิบูลย์ จ.นครศรีธรรมราช ซึ่งมีการทำเหมืองแร่ดีบุกในช่วงปี พ.ศ. 2520 - 2530 แต่เนื่องจากขาดการจัดการเหมืองแร่ที่เหมาะสม ส่งผลให้เกิดการรั่วไหลของสารหนูสู่สิ่งแวดล้อม เป็นเหตุให้ประชาชนในท้องที่มีอาการป่วยเป็นโรคไข้ดำกว่า 300 คน ในปี พ.ศ. 2534 (สุชาติตา, 2545) โดยพบว่ามีปริมาณสารหนูสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่องค์การอนามัยโลกกำหนดให้มีสารหนูในน้ำเพื่อการบริโภคได้ไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร และปริมาณสารหนูในน้ำเพื่อการอุปโภคไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร จากปัญหาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมจะเห็นได้ว่าสารหนูส่วนใหญ่อยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้ดี จึงมีสารหนูปนเปื้อนอยู่ในแหล่งน้ำเป็นปริมาณมาก และน้ำยังเป็นทรัพยากรที่มนุษย์นำมาใช้ประโยชน์มากที่สุดเมื่อเทียบกับทรัพยากรแหล่งอื่น ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำ เพื่อติดตามและควบคุมปริมาณสารหนูในน้ำ เพื่อตรวจสอบและเฝ้าระวังระดับการปนเปื้อนของสาร

หนูในแหล่งน้ำ สำหรับประเมินความเสี่ยงของน้ำที่นำมาใช้ประโยชน์ และป้องกันอันตรายของสารหนูที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม

การวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในน้ำ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตรวจวัดปริมาณสารหนูโดยตรงด้วยเครื่องมือที่ใช้ทั่วไปในห้องปฏิบัติการ เช่น อินดักทีฟพลาสมาออปติคัลอีมิสชันสเปกโตรเมตรี (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) อะตอมมิกฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี (atomic fluorescence spectrometry) อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรเมตรี (atomic absorption spectrometry) และยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-Visible spectroscopy) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้มีความไวในการวิเคราะห์สูง และให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำ แต่เทคนิคเหล่านี้มีข้อจำกัดเรื่องเครื่องมือมีราคาสูง และต้องอาศัยความเชี่ยวชาญในการใช้เครื่องมือ จึงเป็นปัญหาต่อการวิเคราะห์ในพื้นที่ห่างไกลที่มีงบประมาณจำกัดและขาดแคลนผู้เชี่ยวชาญ นอกจากนี้เครื่องมือยังมีขนาดใหญ่ ไม่สามารถนำไปใช้ทดสอบภาคสนามได้จากข้อจำกัดดังกล่าว นักวิจัยจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาวิธีการตรวจวัดสารหนูโดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างสารตรวจวัดกับสารหนูที่สังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าหรือใช้เครื่องมืออย่างง่ายในการวิเคราะห์ เช่น การเปลี่ยนสารหนูให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีนแล้วให้เกิดปฏิกิริยากับสารประกอบของปรอท เกิดผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งที่มีสี เรียกว่าวิธีกัทเซิต (Gutzeit) (Kinniburgh & Kosmus, 2002) ซึ่งได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเพราะเป็นวิธีที่ง่าย สามารถสังเกตสีของตะกอนที่เกิดขึ้นได้ด้วยตาเปล่าหรือสามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปของปรอทด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งนิยมนำมาทำเป็นชุดทดสอบด้วยกระดาษ (Test kits) แต่เนื่องจากวิธีนี้ไม่สามารถระบุความเข้มข้นของสารหนูได้อย่างละเอียด และมีความไวในการวิเคราะห์ต่ำ นอกจากนี้ผู้ทดสอบต้องสัมผัสกับกระดาษที่เคลือบด้วยสารประกอบของปรอทที่มีความเป็นพิษสูง ทำให้วิธีนี้มีข้อจำกัดเรื่องความปลอดภัยของผู้วิเคราะห์และยังเกิดสารพิษตกค้างในสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการศึกษาวิธีการวิเคราะห์สารหนูที่สะดวกและผู้วิเคราะห์สัมผัสกับสารพิษน้อยลง โดยยังคงอาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของสารตรวจวัด เช่น การเปลี่ยนสี หรือการเกิดตะกอน ที่สังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า หรือใช้เครื่องมืออย่างง่ายในการตรวจวัดได้ เช่น ปฏิกิริยาระหว่างสารหนูกับโพแทสเซียมไอโอไดด์ในสภาวะกรด (Revanasiddappa, Dayananda, & Kumar, 2007) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโอดีนซึ่งถูกออกซิไดส์ด้วย Leuco malachite green แล้วตรวจวัดการดูดกลืนแสงที่ลดลงของ Leuco malachite green พบว่าปฏิกิริยานี้สามารถตรวจวัดสารหนูได้ที่มีความเข้มข้นต่ำถึง 0.09 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่ยังมีปัญหาเรื่องสารรบกวนในสารตัวอย่างและมีข้อจำกัดเรื่องชนิดของกรด เนื่องจากโพแทสเซียมไอโอ

ได้สามารถวัดสารหนูได้ในสภาวะกรดที่แรงเท่านั้น นักวิจัยจึงศึกษาสารตรวจวัดสารหนูที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงและใช้สารเคมีปริมาณน้อย นั่นคือ ควอนตัมดอท ซึ่งเป็นสารตรวจวัดสารหนูในราคาประหยัด เนื่องจากใช้ในปริมาณน้อยมากแต่มีความไวสูง นอกจากนี้ยังมีความจำเพาะเจาะจงสูง โดยควอนตัมดอทเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กมาก มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 - 10 นาโนเมตร สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายและใช้ปริมาณรีเอเจนต์น้อยมากเพียงระดับนาโนลิตรเท่านั้น แต่มีความไวและความจำเพาะเจาะจงในการวิเคราะห์สูง เมื่อควอนตัมดอททำปฏิกิริยากับสารที่มีความจำเพาะกับชนิดของควอนตัมดอท จะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของควอนตัมดอท ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ ตัวอย่างเช่น Pal, Akhtar และ Ghosh ได้ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารหนูกับซิงค์ออกไซด์ควอนตัมดอท (ZnO) (Pal, Akhtar, & Ghosh, 2016) สามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้จากการวัดแสงที่ลดลงของซิงค์ออกไซด์ควอนตัมดอท ซึ่งจัดเป็นสารตรวจวัดที่ประหยัด ปลอดภัย เนื่องจากกระบวนการเตรียมซิงค์ออกไซด์ควอนตัมดอทไม่เป็นอันตราย และไม่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม มีขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้น 28.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม นอกจากนี้ Vaishanav และคณะ (Vaishanav et al., 2017) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างด้วยแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย L-cysteine (L-Cys-Capped CdTe QDs) โดยวัดค่าการเรืองแสงที่ลดลงของ L-Cys-Capped CdTe QDs ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรเมตรี (fluorescence spectrometry) พบว่ามีค่าร้อยละการคืนกลับของสารหนูอยู่ในช่วง 94.1 ถึง 108.4 และมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) เท่ากับ 5.2 จะเห็นได้ว่าควอนตัมดอทเป็นสารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพ มีความไวและความจำเพาะเจาะจงสูง ราคาประหยัด นอกจากนี้ยังสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงได้ง่ายและรวดเร็วด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งเป็นเครื่องมือที่มีใช้ทั่วไปในห้องปฏิบัติการ

จากปัญหาปริมาณสารหนูตกค้างในน้ำที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และจุดเด่นของควอนตัมดอทที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพสำหรับการตรวจวัดสารหนูแบบภาคสนามได้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะพัฒนาชุดทดสอบปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างโดยอาศัยปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซินิก (mercaptosuccinic acid capped Cadmium telluride quantum dots, MSA-CdTe QDs) เนื่องจากแคดเมียมเทลลูไรด์ละลายน้ำได้และจากคุณสมบัติของกรดเมอร์แคปโทซินิกทำให้ละลายน้ำได้ดีขึ้น และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยหมู่ไทออล (-SH) ซึ่งเป็นหมู่ที่มีความจำเพาะกับสารหนู (Vaishanav et al., 2017) จึงเป็นการเพิ่ม

ความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ ทำให้ MSA-CdTe QDs เป็นสารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพสำหรับสารหนูในสารตัวอย่างซึ่งอยู่ในรูปสารละลายได้ และยังเป็นการนำแคดเมียมและเทลลูเรียมที่มีความเป็นพิษสูงมาใช้ประโยชน์และสร้างมลพิษในปริมาณน้อยอีกด้วย โดยผู้วิจัยจะทำการเตรียมสารละลายของสารหนูจากน้ำตัวอย่างที่มีการปนเปื้อนสารหนู ทำการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในรูปแก๊สอาร์ซีน ซึ่งจะลอยแพร่ขึ้นไปเกิดปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ที่เคลือบบนกระดาษกรอง ทำให้สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงโดยตรวจวัดการวาวแสงที่เปลี่ยนไปด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ เพื่อให้ได้ชุดทดสอบแบบฐานกระดาษ (Paper based test kits) สำหรับตรวจวัดปริมาณสารหนูในน้ำที่มีราคาประหยัดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในการประยุกต์ใช้กับน้ำตัวอย่างจากบริเวณต่างๆ แบบภาคสนาม เพื่อติดตามและควบคุมปริมาณสารหนูในน้ำ และประเมินคุณภาพน้ำที่จะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

2. ความมุ่งหมายของงานวิจัย

2.1 เพื่อพัฒนาวิธีทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายสำหรับน้ำตัวอย่าง โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซักซินิก

2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น

2.3 เพื่อประยุกต์ใช้วิธีทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูสำหรับตัวอย่างน้ำผิวดินที่เก็บมาจากบ่อขุดที่เคยเป็นเหมืองแร่ดีบุกมาก่อน ในอำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช

3. ความสำคัญของงานวิจัย

สามารถพัฒนาวิธีทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่าย สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำผิวดินที่เก็บมาจากบ่อขุดที่เคยเป็นเหมืองแร่ดีบุกมาก่อน ในอำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ที่มีความแม่นยำ สะดวกรวดเร็ว และราคาประหยัด

4. ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาและพัฒนาวิธีทดสอบปริมาณสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายสำหรับน้ำตัวอย่าง ด้วยเทคนิคไฮโดรด์เจเนอเรชัน โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซินิก โดยขอบเขตของงานวิจัยจะแบ่งออกเป็น 4 หัวข้อ ดังนี้

4.1 ศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

- 4.1.1 ชนิดและปริมาณของกรด
- 4.1.2 ปริมาณของผงสังกะสี (Zinc powder)
- 4.1.3 ปริมาตรของสารตัวอย่าง
- 4.1.4 ปริมาตรของควอนตัมดอท
- 4.1.5 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

4.2 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น

- 4.2.1 ไอออนหรือสารประกอบที่อยู่ในน้ำตามธรรมชาติ ได้แก่ Na^+ K^+ NH_4^+ CO_3^{2-} SO_4^{2-} และ S^{2-}
- 4.2.2 ไอออนหรือสารประกอบที่สามารถเกิดสารประกอบไฮโดรด์ได้ ได้แก่ Hg^{2+} Pb^{2+} และ Sn^{2+}
- 4.2.3 วิธีป้องกันการรบกวนเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการตรวจวัดสารหนู

4.3 ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

- 4.3.1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)
- 4.3.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)
- 4.3.3 ความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (Precision, %RSD)
- 4.3.4 ร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)
- 4.3.5 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range)
- 4.3.6 เปรียบเทียบความถูกต้องในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูสำหรับน้ำตัวอย่างของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายกับเทคนิค ICP-OES

4.4 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน

- 4.4.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

4.4.2 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของ MSA-CdTe QDs ด้วย
เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้ศึกษาและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูอย่างง่ายสำหรับน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮโดรด์เจเนอเรชัน ร่วมกับการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซัลฟอนิก ซึ่งผู้วิจัยได้ทบทวนวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องตามหัวข้อต่างๆ ดังนี้

1. การปนเปื้อนของสารหนู
2. การวิเคราะห์ปริมาณสารหนู
3. ควอนตัมดอทและการประยุกต์ใช้

1. การปนเปื้อนของสารหนู

สารหนูหรืออาร์เซนิกเป็นธาตุกึ่งโลหะที่พบได้มากในธรรมชาติ ทั้งในแหล่งน้ำ ในดิน ในอากาศ หรือในร่างกายของสิ่งมีชีวิตที่ได้รับสารหนูจากสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสารหนูเป็นธาตุองค์ประกอบในดิน หิน แร่บนผิวโลก ซึ่งมักพบร่วมกับแร่ทองแดง แมงกานีส ตะกั่ว ดีบุก เงินและทองคำ โดยจะพบมากที่สุดในรูปแบบของแร่อาซีนไฟไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS) นอกจากนี้ กิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ เช่น การเผาถ่านหิน ถลุงแร่ อบไม่ ผลิตภัณฑ์ หรือการใช้สารกำจัดศัตรูพืช ยังส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนและตกค้างของสารหนูในสิ่งแวดล้อมมากยิ่งขึ้น ซึ่งสารหนูที่ใช้ในกระบวนการเหล่านี้ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารประกอบออกไซด์ของสารหนู คือ Arsenic trioxide (As_2O_3) ซึ่งจะสะสมในสิ่งแวดล้อมในรูปสารหนูอนินทรีย์ คือ Arsenite (As III) และ Arsenate (As V) (He et al., 2016) ซึ่งละลายน้ำได้ดี ทำให้พืชดูดซึมได้ง่าย ทำให้มีปริมาณสารหนูสะสมในแหล่งน้ำและพืชเป็นจำนวนมาก เมื่อมนุษย์บริโภคน้ำจากแหล่งน้ำที่มีสารหนูสะสม หรือบริโภคพืชหรือสัตว์ที่ได้รับสารหนูเป็นปริมาณมาก ทำให้มีสารหนูสะสมในร่างกาย นอกจากมนุษย์จะได้รับสารหนูจากการบริโภคแล้ว สารหนูยังเข้าสู่ร่างกายผ่านการสัมผัส และการหายใจอีกด้วย

อาการของผู้ที่ได้รับสารหนูเป็นปริมาณมาก แบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่

1. **พิษเฉียบพลัน** โดยปกติร่างกายมนุษย์จะขจัดสารหนูที่ได้รับในปริมาณน้อยออกทางปัสสาวะภายในระยะเวลา 2 วัน แต่ถ้าหากได้รับสารหนูตั้งแต่ 130 มิลลิกรัมขึ้นไป จะทำให้ลำไส้และตับถูกทำลาย อาเจียนมีสีเขียวและเหลือง เกิดการระคายเคืองเนื้อเยื่ออวัยวะ เมินเมา ตาพร่ามัว ท้องเสียอย่างรุนแรง เป็นตะคริว หัวใจล้มเหลวและอาจถึงขั้นเสียชีวิต

2. **พิษเรื้อรัง** ผู้ที่ได้รับสารหนูติดต่อกันเป็นเวลานานจะเกิดโรคพิษสารหนูเรื้อรัง เรียกว่า อาร์ซีนิกโคซิส (Arsenicosis) หรือโรคไข้ดำ โดยเริ่มจากเกิดการระคายเคืองผิวหนังจนผิวหนังด้าน และหนาและเปลี่ยนเป็นสีดำนวล เกิดจุดสีดำขนาดใหญ่ที่ฝ่ามือและฝ่าเท้า แสดงดังใน ภาพประกอบ 1 ซึ่งสามารถนำไปสู่มะเร็งผิวหนังได้ หากได้รับสารหนูทางการหายใจเป็นเวลานาน จะทำให้เกิดมะเร็งปอด หากได้รับสารหนูจากการรับประทานเป็นเวลานานจะให้เกิดมะเร็งไต มะเร็งกระเพาะปัสสาวะ รวมทั้งมีผลต่อระบบหลอดเลือดหัวใจและระบบประสาท นำไปสู่การ เสียชีวิต และก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ของทารกในครรภ์มารดาได้ (Guha Mazumder, 2015)

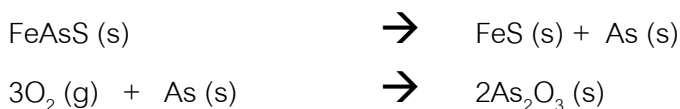


ภาพประกอบ 1 อาการของผู้ป่วยโรคไข้ดำ

ที่มา : Guha Mazumder, D. N. (2015). 6 - Health Effects Chronic Arsenic Toxicity
A2 - Flora, S.J.S Handbook of Arsenic Toxicology (pp. 137-177). Oxford: Academic Press.

สำหรับประเทศไทย ได้เกิดการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมครั้งรุนแรงในหลายพื้นที่ ตัวอย่างเช่น บริเวณเหมืองแร่ดีบุก อำเภออ่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ซึ่งมีการทำเหมืองแร่ดีบุกในช่วงปี 2520 - 2528 สารหนูที่พบที่อำเภออ่อนพิบูลย์ส่วนใหญ่อยู่ร่วมกับสายแร่ดีบุก ในรูปของอาร์ซีนไไฟไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS) หรือในรูปของสารประกอบซัลไฟด์ เช่น Orpiment (As_2S_3) และ Realgar ($\text{AsS}/\text{As}_4\text{S}_4$) (Fowler, Chou, Jones, & Chen, 2007) แต่เนื่องจากขาดการจัดการเหมืองแร่ที่เหมาะสม ทำให้สารหนูที่อยู่ในรูปอาร์ซีนไไฟไรต์ถูกขุดออกมา

ในกระบวนการขุดแร่ และถูกแยกออกมากับหางแร่ทิ้งไว้ในบรรยากาศ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนและน้ำในอากาศ ดังสมการ



จากการขาดการจัดการเหมืองแร่ที่ดี โดยไม่มีการจัดเก็บกากแร่ และปล่อยให้กากแร่ที่มีสารหนูสัมผัสกับอากาศและน้ำ และปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ทำให้สารหนูที่อยู่ในแร่แพร่กระจายออกมาสู่แหล่งน้ำโดยการก่อกำจัดของเหมืองและการชะล้างโดยน้ำฝน ส่งผลให้เกิดการรั่วไหลของสารหนูสู่สิ่งแวดล้อมรอบเหมืองแร่ดิบุก เป็นเหตุให้ในปี พ.ศ. 2534 ที่อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช มีผู้ป่วยเป็นโรคไข้ดำมากกว่า 300 คน (สุชาติตา, 2545) และปริมาณผู้ได้รับผลกระทบทางร่างกายจากการได้รับสารหนูเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ เป็นจำนวนกว่า 1,000 คน (Francesconi, Visoottiviseth, Sridokchan, & Goessler, 2002) จากการศึกษารายงานของ Visoottiviseth และคณะ (Visoottiviseth, Francesconi, & Sridokchan, 2002) พบว่าดินรอบเหมืองแร่ที่อำเภอรัตนพิบูลย์มีปริมาณสารหนูอยู่ในช่วง 21 - 14,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่กรมควบคุมมลพิษกำหนดให้มีสารหนูในดินได้ไม่เกิน 3.90 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จากเหตุการณ์การปนเปื้อนของสารหนูครั้งดังกล่าวจึงได้มีการศึกษาติดตามปริมาณสารหนูที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่น กิตติยา รักษ์วงศ์ (กิตติยา, 2542) ศึกษาพฤติกรรมเสี่ยงและแหล่งที่มาของการได้รับสารหนูในเด็กนักเรียนตำบลรัตนพิบูลย์ อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช โดยการวิเคราะห์ระดับสารหนูในตัวอย่างเหล่านี้ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบกราไฟต์เฟอร์เนส พบว่า พฤติกรรมเสี่ยงในการได้รับสารหนูของเด็กนักเรียนในตำบลรัตนพิบูลย์ ได้แก่ การดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนสารหนูและการเล่นหรือสัมผัสกับดินในพื้นที่เสี่ยงสูง โดยตัวอย่างน้ำดื่มที่มีการปนเปื้อนสารหนูมากที่สุดคือ ตัวอย่างน้ำฝนจากพื้นที่เสี่ยงสูงมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.004 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนในผิวดินพบการปนเปื้อนสารหนูมากที่สุดในตัวอย่างจากพื้นที่เสี่ยงสูง มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 93.34 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

นอกจากที่อำเภอรัตนพิบูลย์ ยังพบการปนเปื้อนของสารหนูบริเวณคลองอู่ตะเภา จังหวัดสงขลา เนื่องจากคลองอู่ตะเภาเป็นแหล่งรองรับน้ำทิ้งจากชุมชนและโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งในการทำอุตสาหกรรมหลายประเภทมีการนำเอาสารหนูมาใช้ในขั้นตอนการผลิต นอกจากนี้คลองอู่ตะเภายังเป็นแหล่งรับจากการทำเกษตรกรรม ซึ่งมีสารหนูเป็นส่วนผสมอยู่ในเคมีภัณฑ์ทางการเกษตร รวมไปถึงการขุดแร่ขึ้นมาใช้ทำให้มีสารหนูปนเปื้อนในคลองอู่ตะเภาในรูปที่ละลายน้ำได้และในรูปที่รวมตัวอยู่กับตะกอนดินพื้นท้องน้ำ จากการศึกษารายงานการปนเปื้อนของสารหนูและตะกั่ว

ในดินตะกอน บริเวณคลองอยู่ตะเภาโดยนันทวรรณ อุ่นจางวาง (นันทวรรณ, 2015) พบว่า การปนเปื้อนของสารหนูในดินตะกอนของฤดูแล้ง ฤดูฝน (ตกน้อย) และฤดูฝน (ตกมาก) อยู่ในช่วง 3.87 - 17.96, 3.00 - 15.11 และ 5.80 - 16.25 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมน้ำหนักแห้ง ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่กรมควบคุมมลพิษกำหนดให้มีปริมาณสารหนูในดินไม่เกิน 3.90 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

การปนเปื้อนของสารหนูจากการทำเหมืองแร่ในประเทศไทย ยังพบได้ที่อำเภอทับคล้อ จังหวัดพิจิตร ซึ่งมีการทำเหมืองแร่ทองคำมาตั้งแต่ปี พ.ศ. 2544 และขาดการจัดการกักเก็บและทำลายกากแร่อย่างถูกวิธี ทำให้พบปริมาณโลหะหนักปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมรอบเหมืองแร่เป็นจำนวนมาก โดยจากการศึกษาของยศเวท สิริจามร, ปรารถนา เผือกวิไล และนิมนนารักษ์ อยู่คงแก้ว (ยศเวท, ปรารถนา, & นิมนนารักษ์, 2560) พบว่าตัวอย่างดินทั้ง 9 ตำแหน่งที่เก็บจากรอบเหมืองแร่ มีปริมาณสารหนูสูงเกินค่ามาตรฐานตามประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติฉบับที่ 25 พ.ศ. 2547 ซึ่งกำหนดไว้ที่ 3.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยพบปริมาณสารหนูอยู่ในช่วง 8.0 ถึง 69.0 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ที่อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย ซึ่งมีการทำเหมืองแร่ทองคำเช่นเดียวกัน ยังพบปริมาณสารหนูสูงเกินมาตรฐาน โดยจากการศึกษาของณัฐวิวัฒน์ พลเวียง และศรัณย์ เกียรติมาลีสถิตย์ (ณัฐวิวัฒน์ & ศรัณย์, 2557) ที่ศึกษาปริมาณสารหนูในตะกอนดินและหอยฝาเดียวในห้วยเหล็ก อ.วังสะพุง จ.เลย โดยเก็บตัวอย่างดินจากบริเวณโดยรอบห้วยเหล็กซึ่งเป็นลำห้วยที่เป็นจุดปล่อยน้ำเสียของบ่อบำบัดกากตะกอนของเหมืองแร่ทองคำ พบว่า ตัวอย่างตะกอนดินมีปริมาณสารหนูอยู่ระหว่าง 169.23 ถึง 717.79 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าที่เกณฑ์มาตรฐานปริมาณสารหนูที่กรมควบคุมมลพิษกำหนดว่าจะต้องมีปริมาณสารหนูในดินเพื่อการอยู่อาศัยไม่เกิน 3.90 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

นอกจากประเทศไทยแล้ว ยังพบการปนเปื้อนของสารหนูในหลายประเทศทั่วโลก ตัวอย่างเช่น อินเดีย ปากีสถาน บังคลาเทศ จีน เวียดนาม กัมพูชา เป็นต้น โดยเฉพาะประเทศจีน จากการศึกษากการปนเปื้อนของสารหนูในบ่อน้ำบาดาลโดย Yu และคณะ (G. Yu, Sun, & Zheng, 2007) โดยเก็บตัวอย่างน้ำจากบ่อน้ำบาดาลจำนวน 21,155 บ่อ จาก 20,517 หมู่บ้าน ใน 16 จังหวัดของประเทศจีน ในปี ค.ศ. 2001 เมื่อตรวจสอบด้วยชุดตรวจสอบ Merck As kit พบว่าร้อยละ 5 ของบ่อน้ำบาดาลมีการปนเปื้อนของสารหนูมากกว่า 50 ไมโครกรัมต่อลิตร และเมื่อตรวจสอบโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี (Fluorescence spectrometry) ร่วมกับเทคนิคซิลเวอร์ไดไธโอไดคาร์โบเมตสเปกโตรเมตรี (Silver dithiodicarbomate spectrometry)

พบว่าบ่อน้ำบาดาลอย่างน้อยร้อยละ 10 มีการปนเปื้อนของสารหนูเกินมาตรฐานกำหนด ซึ่งประมาณได้ว่าประชากร 582,769 คน ได้รับสารหนูจากการดื่มน้ำบาดาล

จากการศึกษาการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อม จะพบว่าสารหนูที่มีความเป็นพิษสูงจะอยู่ในรูปสารหนูอนินทรีย์ซึ่งละลายน้ำได้ดี และสามารถเคลื่อนที่ไปตามกระแสน้ำทำให้มีสารหนูปนเปื้อนในกระแสน้ำเป็นบริเวณกว้าง นอกจากนี้ยังเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีการนำมาใช้ประโยชน์สูงสุดเมื่อเทียบกับแหล่งทรัพยากรประเภทอื่น ไม่ว่าจะเป็นการใช้เพื่อการอุปโภค หรือบริโภค ทำให้สิ่งมีชีวิตได้รับสารหนูเข้าสู่ร่างกายได้ง่ายและเป็นปริมาณมากผ่านการใช้หรือการดื่มน้ำ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำ เพื่อติดตามและควบคุมปริมาณสารหนูในน้ำ ประเมินความเสี่ยงของน้ำที่นำมาใช้ประโยชน์ และป้องกันอันตรายของสารหนูที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม

จากความเป็นพิษของสารหนู ทำให้องค์กรที่เกี่ยวข้องได้มีการระบุปริมาณสารหนูที่ยอมรับให้มีได้ในสิ่งแวดล้อม เพื่อควบคุมปริมาณสารหนูในสิ่งแวดล้อม ดังแสดงในตาราง 1

ตาราง 1 ค่ามาตรฐานของปริมาณสารหนู

องค์กร	แหล่งที่พบ	ค่ามาตรฐานของปริมาณสารหนู
องค์การอนามัยโลก (World Health Organization, 2017)	น้ำอุปโภค	ไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร
	น้ำบริโภค	ไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร
กระทรวงสาธารณสุข (กระทรวงสาธารณสุข, 2556)	อาหารและยา	ไม่เกิน 2.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม
คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2543)	น้ำใต้ดิน	ไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร

2. การวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

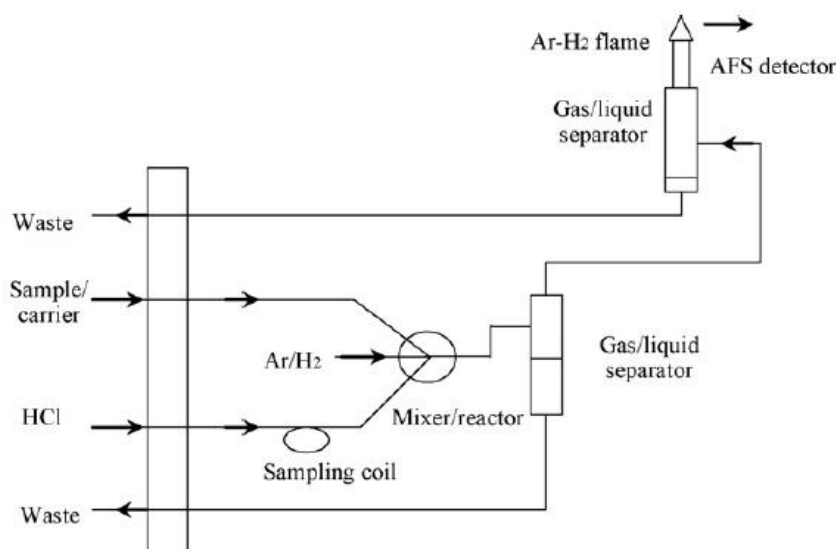
การวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในสิ่งแวดล้อม สามารถทำได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ในการวิเคราะห์ และรูปของสารหนูที่ต้องการวิเคราะห์ สารหนูที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่เป็นสารหนูอนินทรีย์ได้แก่ As (III) (Arsenite) และ As (V) (Arsenate) โดย As (III) เป็นรูปที่เคลื่อนที่ได้ง่ายและมีความเป็นพิษสูงกว่า AS (V) (Lakshminathiraj, Narasimhan, Prabhakar,

& Bhaskar Raju, 2006) สารหนูอนินทรีย์เหล่านี้นอกจากจะพบได้ในปริมาณมากกว่าสารหนูอินทรีย์แล้ว ยังพบว่ามีความเป็นพิษสูงกว่าอีกด้วย วิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูอนินทรีย์ในรูป As (III) และ As (V) สามารถทำได้หลายวิธี โดยเทคนิคมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้แก่ เทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรสโกปี เทคนิคอินดักทีฟลีคฟิเลพลาสมา และเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปี นอกจากนี้ยังนิยมใช้ชุดทดสอบสารหนูอย่างง่าย ซึ่งมีความสะดวกรวดเร็วและราคาประหยัด โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของสารตัวอย่างที่ผู้วิเคราะห์สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า เมื่อทำปฏิกิริยากับสารหนู เช่น การเปลี่ยนสี การเกิดตะกอน เป็นต้น หรือใช้เครื่องมืออย่างง่ายอื่นๆ ในการตรวจวัด ตัวอย่างวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู มีดังนี้

2.1 เทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรสโกปี

การวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยเทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรสโกปี เป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ให้ผลการวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว มีความจำเพาะเจาะจงสูง หลักการของเทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรสโกปีคือการทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่างอยู่ในรูปของอะตอมอิสระในสถานะแก๊ส จากนั้นทำให้อะตอมดังกล่าวดูดกลืนหรือปลดปล่อยพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะ ดังนั้นเทคนิคนี้จึงมีความจำเพาะเจาะจงสูง เทคนิคอะตอมมิกสเปกโตรสโกปีแบ่งได้หลายชนิดตามหลักการในการตรวจวัด ตัวอย่างเช่น อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี อะตอมมิกอีมิสชันสเปกโตรเมตรี และอะตอมมิกฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี เป็นต้น ตัวอย่างเช่น Yalamanchili (Yalamanchili, 2012) ได้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างดินและของเสียจากเหมืองแร่ทองแดงในรัฐมิชิแกน ประเทศสหรัฐอเมริกา ด้วยเทคนิคกราไฟต์เฟิร์นเนสอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรเมตรี (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, GFAAS) พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์อยู่ในช่วงความเข้มข้นของสารหนูตั้งแต่ 0 ถึง 100.0 ไมโครกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ความเข้มข้นของสารหนู 0.059 ไมโครกรัมต่อลิตร

นอกจากนี้ Li และคณะ (X. Li, Su, Xu, Hou, & Lv, 2007) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคคลอไรด์เจเนอเรชันร่วมกับเทคนิคอะตอมมิกฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมตรี โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างสารหนูกับกรดไฮโดรคลอริกเพื่อเปลี่ยนสารหนูให้เป็นสารระเหยในรูปอาร์เซนิกไตรคลอไรด์ (Arsenic trichloride) องค์ประกอบของเครื่องมือแสดงดังภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 แผนภาพแสดงองค์ประกอบของเครื่องมือสำหรับเทคนิคคลอไรด์เจเนอเรชัน

ที่ ม า : Li, X., Su, Y., Xu, K., Hou, X., & Lv, Y. (2007). Simple and sensitive determination of arsenic by volatile arsenic trichloride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 72(5), 1728-1732.

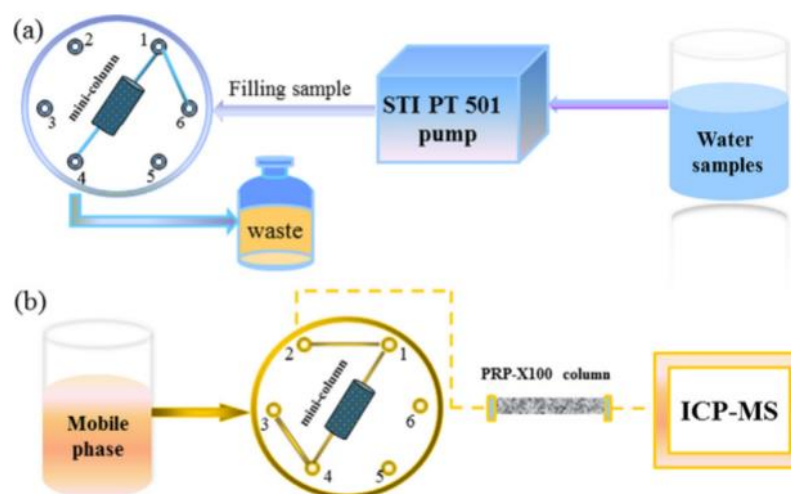
พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของการวิเคราะห์อยู่ในช่วงความเข้มข้นของสารหนูตั้งแต่ 0.01 ถึง 4.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ความเข้มข้นของสารหนู 6.0 ไมโครกรัมต่อลิตร โดยมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) เท่ากับ ร้อยละ 4 และสามารถตรวจวัดสารหนูในตัวอย่างโลหะและน้ำตัวอย่างได้ จะเห็นได้ว่าเทคนิคอะตอมมิสเปกโตรสโกปีให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และมีความไวในการวิเคราะห์สูง แต่เครื่องอะตอมมิสเปกโตรสโกปีเป็นเครื่องมือที่มีราคาแพงและมีขนาดใหญ่ จึงไม่เหมาะกับการใช้งานภาคสนาม ผู้วิจัยจึงสนใจพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูที่มีความถูกต้องแม่นยำ ในราคาที่ประหยัดมากขึ้น

2.2 เทคนิคอินดักทีฟลีคัพเพลพลาสมา

เทคนิคอินดักทีฟลีคัพเพลพลาสมา นิยมนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุ เนื่องจากมีขีดจำกัดการตรวจวัดค่อนข้างต่ำ และสามารถวิเคราะห์ปริมาณของธาตุหลายชนิดในเวลาเดียวกัน โดยมีหลักการคืออาศัยพลังงานจากพลาสมาเหนี่ยวนำคู่ควบที่มีอุณหภูมิสูงกว่า

10,000 องศาเซลเซียส ทำให้อะตอมของธาตุต่างๆ เปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นมาอยู่ในสถานะกระตุ้น และมีการปลดปล่อยพลังงานเพื่อกลับไปอยู่ในสถานะพื้น เทคนิคอินดักทีฟพลาสมาแบ่งออกเป็นหลายชนิด ได้แก่ เทคนิคอินดักทีฟพลาสมาออปติคัลอีมิสชันสเปกโตรเมตรี (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) ซึ่งอาศัยหลักการตรวจวัดพลังงานแสงที่ธาตุแต่ละชนิดปลดปล่อยออกมาซึ่งจะมีความยาวคลื่นเฉพาะตัวตามชนิดของธาตุ และความเข้มแสงที่ปล่อยออกมามีค่าแปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้นๆ ในสารตัวอย่าง และเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งนิยมใช้ร่วมกับเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงและเทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry, HPLC-ICP-MS) เพื่อทำการแยกตัวของธาตุที่แตกต่างกันและวิเคราะห์ปริมาณของแต่ละรูปโดยอาศัยหลักการของมวลที่แตกต่างกันของธาตุแต่ละรูป ทำให้เทคนิคนี้มีความจำเพาะเจาะจงสูง และสามารถวิเคราะห์ธาตุหลายชนิดพร้อมกันทำให้ประหยัดเวลา ซึ่งเทคนิคดังกล่าวเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนัก ตัวอย่างเช่น Zmozinki และคณะ (Zmozinski, Llorente-Mirandes, López-Sánchez, & da Silva, 2015) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในตัวอย่างอาหารทะเลของประเทศบราซิลและสเปนด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโตรเมตรี (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) โดยใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวสกัด พบว่ามีขีดจำกัดการตรวจวัดอยู่ที่ความเข้มข้นของสารหนู 6.0 ไมโครกรัมต่อกิโลกรัม โดยตรวจพบปริมาณสารหนูในตัวอย่างตั้งแต่ 0.27 ถึง 35.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และมีร้อยละการคืนกลับของสารหนูอยู่ในช่วงร้อยละ 100 ถึง 106

นอกจากนี้ Jia และคณะ (Hsieh & Jiang, 2012) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในแหล่งน้ำธรรมชาติด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีสมรรถนะสูงร่วมกับเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาแมสสเปกโตรเมตรี (HPLC-ICP-MS) โดยอาศัยกระบวนการเตรียมตัวอย่างแบบ Solid Phase Extraction (SPE) ด้วยพอลิเมอร์ทรงกลมภายในกลวงที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็น Tri-n-butylphosphine ที่พัฒนาขึ้น โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้มีคุณสมบัติในการเพิ่มความเข้มข้นและตรวจวัดสารหนูทั้งในรูปสารหนูอินทรีย์ และสารหนูอนินทรีย์ ได้แก่ As(III), DMA, MMA และ As(V) ในแหล่งน้ำธรรมชาติได้แก่ ทะเลสาบ แม่น้ำ และน้ำทะเล แผนภาพแสดงองค์ประกอบของเทคนิค SPE ร่วมกับ HPLC-ICP-MS แสดงดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 แผนภาพแสดงองค์ประกอบของระบบการวิเคราะห์สารหนูด้วยเทคนิค SPE
ร่วมกับ HPLC-ICP-MS

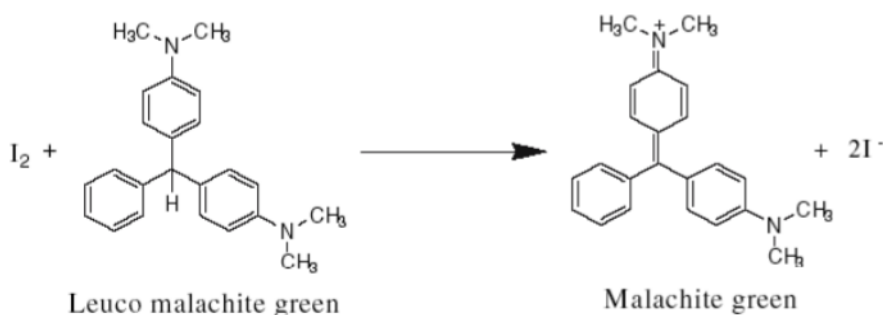
ที่มา : Hsieh, Y.-J., & Jiang, S.-J. (2012). Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS Procedures for Arsenic Speciation in Seaweeds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60(9), 2083-2089.

จากการศึกษาพบว่าเทคนิคดังกล่าวให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำ โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณสารหนูในรูป As(III), DMA, MMA และ As(V) อยู่ที่ 1.2, 0.96, 0.82 และ 0.91 นาโนกรัมต่อลิตร ตามลำดับ และมีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) อยู่ที่ 3.9%, 5.6%, 3.2% และ 4.5% สำหรับ As(III), DMA, MMA และ As(V) ตามลำดับ

จะเห็นได้ว่าเทคนิคอินดักทีฟลีคฟเฟิลพลาสมาสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้ โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ค่อนข้างต่ำ และยังสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้พร้อมกับธาตุชนิดอื่นๆ ในเวลาเดียวกัน อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้จำเป็นต้องอาศัยความเชี่ยวชาญในการใช้เครื่องมือ นอกจากนี้เครื่องมือยังมีขนาดใหญ่ จึงไม่เหมาะกับการใช้งานภาคสนาม และทำให้เกิดความยุ่งยากสำหรับผู้ใช้งานทั่วไปอีกด้วย

2.3 เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี

การวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี เป็นวิธีที่ทำได้ง่าย เนื่องจากเครื่องมือมีราคาไม่แพง และมีใช้ทั่วไปในห้องปฏิบัติการ ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำในเวลาอันรวดเร็ว หลักการของเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปีคือวัดการดูดกลืนแสง ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลของธาตุหรือโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ของอิเล็กตรอนวงนอกสุด โดยการดูดกลืนแสงของธาตุหรือโมเลกุลแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน ทำให้เทคนิคนี้มีความจำเพาะเจาะจงสูง และใช้ทั้งในงานคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ตัวอย่างการใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปีในการวิเคราะห์ปริมาณของสารหนู เช่น Revanasiddappa และคณะ (Revanasiddappa et al., 2007) ศึกษาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณ สารหนูในแหล่งน้ำธรรมชาติ ดิน ผักโขม และมะเขือเทศ ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างสารหนูกับโพแทสเซียมไฮโอไดไดในสภาวะกรด เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮโอไดน ซึ่งจะถูกรีดิวซ์ด้วยรีเอเจนต์ที่เป็นสีย้อม Leuco malachite green ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังภาพประกอบ 4



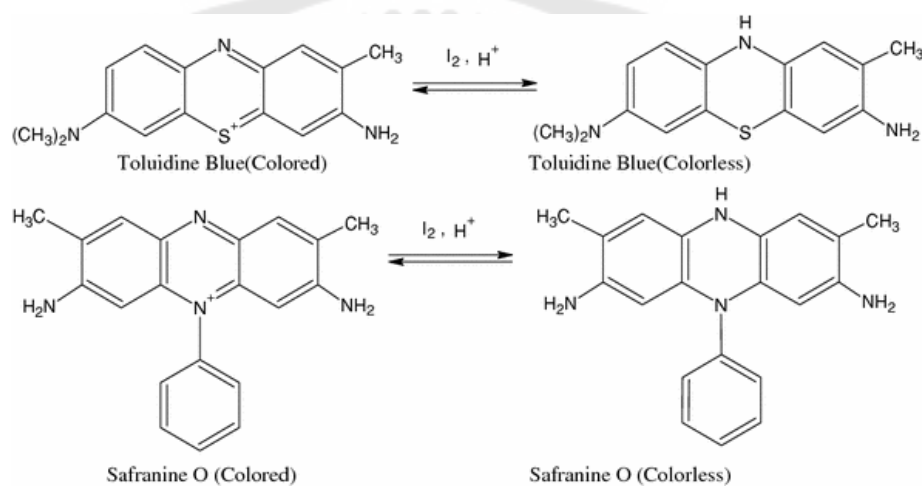
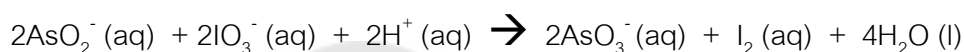
ภาพประกอบ 4 ปฏิกิริยาของไฮโอไดนกับ Leuco malachite green

ที่มา: Revanasiddappa, H. D., Dayananda, B. P., & Kumar, T. N. K. (2007). A sensitive spectrophotometric method for the determination of arsenic in environmental samples. *Environmental Chemistry Letters*, 5(3), 151-155.

เนื่องจาก Leuco malachite green ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 617 นาโนเมตร จึงสามารถตรวจวัดการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปของ Leuco malachite green เมื่อทำปฏิกิริยากับ ไฮโอไดนได้ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดสาร

หนุอยู่ที่ 0.09 ถึง 0.9 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่จากการศึกษาพบว่าไอออนของโลหะ เช่น Fe^{2+} Fe^{3+} Sn^{2+} และ Ce^{4+} ส่งผลรบกวนต่อการวิเคราะห์ ทำให้ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์เกิดความคลาดเคลื่อน

นอกจากนี้ ในปี ค.ศ. 2008 Pasha และ Narayana (Pasha & Narayana, 2008) พัฒนารูปแบบการวิเคราะห์ปริมาณวิเคราะห์สารหนูโดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างสารหนูกับโพแทสเซียมไฮไดรด์ในสภาวะกรด เกิดผลิตภัณฑ์เป็นไฮไดรด์ ซึ่งจะฟอกจางสีของ Toluidine blue และ Safranin O ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ และภาพประกอบ 5



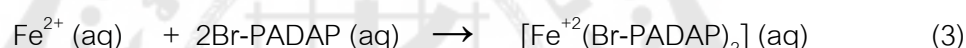
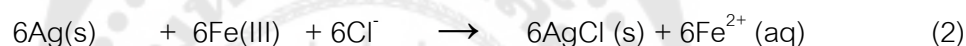
ภาพประกอบ 5 ปฏิกิริยาของไฮไดรด์กับ Toluidine blue และ Safranin O

ที่ ม ๑ : Pasha, C., & Narayana, B. (2008). Determination of Arsenic in Environmental and Biological Samples Using Toluidine Blue or Safranin O by Simple Spectrophotometric Method. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 81(1), 47-51.

เนื่องจาก Toluidine Blue และ Safranin O ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 628 และ 532 นาโนเมตร ตามลำดับ จึงสามารถตรวจวัดการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปของ Toluidine Blue และ Safranin O ได้ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ โดยเมื่อตรวจวัดด้วย Toluidine Blue พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูอยู่ที่ 1.20 ถึง 10.50 มิลลิกรัมต่อลิตร

และมีขีดจำกัดการตรวจวัดสารหนูอยู่ที่ 0.308 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อตรวจวัดด้วย Safranin O พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูอยู่ที่ 0.40 ถึง 11.50 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดการตรวจวัดสารหนูอยู่ที่ 0.250 มิลลิกรัมต่อลิตร

นอกจากนี้ Pereira S.F.P. และคณะ (Pereira, Ferreira, Oliveira, Palheta, & Barros, 2008) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในดินตัวอย่างด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี โดยใช้ 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-di-ethylaminophenol (Br-PADAP) เป็นรีเอเจนต์โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันของ Ag (I) โดยแก๊สอาร์ซีน (AsH_3) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น As (0) ซึ่งจะรีดิวซ์ Fe(III) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Fe (II) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ Br-PADAP ในสถานะที่มี EDTA เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Fe}^{+2}(\text{Br-PADAP})_2]$ ซึ่งมีสีส้ม สามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ



แต่จากการศึกษาพบว่า มีปัญหาเรื่องสารรบกวน โดยเฉพาะเมื่อในสารตัวอย่างมีไอออนชนิดอื่น เช่น antimony (III), mercury (II), germanium (IV) และ platinum (IV) อยู่เป็นปริมาณมาก จะยิ่งทำให้ผลการวิเคราะห์มีความคลาดเคลื่อนสูง

2.4 การใช้ชุดทดสอบสารหนู (As Test-kit)

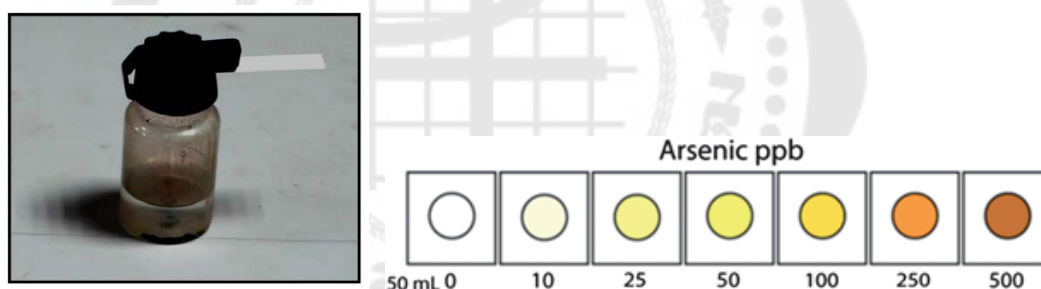
การวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยชุดทดสอบสารหนูเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกรวดเร็ว สามารถบอกช่วงความเข้มข้นของสารหนูได้อย่างรวดเร็ว นำไปใช้ตรวจวิเคราะห์ภาคสนามได้ วิธีทดสอบด้วยชุดทดสอบที่นิยมใช้คือ วิธีกัทซายท์ (Gutzeit method) ซึ่งอาศัยการเปลี่ยนสารหนูในตัวอย่างให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีน แล้วทำปฏิกิริยากับสารละลายเมอคิวริกคลอไรด์หรือเมอคิวริกโบรไมด์ที่เคลือบบนกระดาษกรอง เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีเหลือง-น้ำตาล ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า โดยเปรียบเทียบกับแถบสีมาตรฐาน วิธีนี้มีขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณสารหนูอยู่ที่ 10 ไมโครกรัมต่อลิตร (Kinniburgh & Kosmus, 2002)

วิธีกัทซายท์เป็นวิธีที่ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1879 โดยเริ่มจากการใช้สารละลายเมอคิวริกคลอไรด์เป็นรีเอเจนต์ และใช้ผลึกซิลเวอร์ไนเตรตเป็นตัวตรวจวัด ต่อมาได้มีการพัฒนา

มาอย่างต่อเนื่องโดยใช้สารละลายเมอคิวริกโบรไมด์แทนสารละลายเมอคิวริกคลอไรด์ และใช้กระดาษกรองเป็นตัวตรวจวัด ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สอาร์ซีนกับเมอคิวริกโบรไมด์สามารถตรวจวัดได้ด้วยตาเปล่า เนื่องจากสารละลายเมอคิวริกโบรไมด์เป็นสารละลายใสไม่มีสี เมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีนจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง-น้ำตาล และเมื่อปริมาณแก๊สอาร์ซีนมากขึ้น จะได้ผลิตภัณฑ์สีน้ำตาลเข้มขึ้น ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



สารหนูถูกทำให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีนโดยการเติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ลงในสารมาตรฐานหรือสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ต่อมาวิธีนี้ได้ถูกพัฒนาโดยเติมผงสังกะสีเพื่อเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารหนู ทำให้เกิดแก๊สอาร์ซีนได้ในเวลารวดเร็วขึ้น และยังสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูทั้งในรูปของ As^{3+} และ As^{5+} นอกจากนี้ยังใช้งานง่ายและไม่สลายตัวได้ง่าย จึงเหมาะกับการใช้งานภาคสนามมากกว่า ชุดทดสอบสารหนู และแถบสีมาตรฐานของสารหนูที่ทดสอบด้วยวิธีก๊อชชาร์ท แสดงดังภาพประกอบ 6



ภาพประกอบ 6 ชุดทดสอบสารหนู และแถบสีมาตรฐานของสารหนูที่ทดสอบด้วยวิธีก๊อชชาร์ท

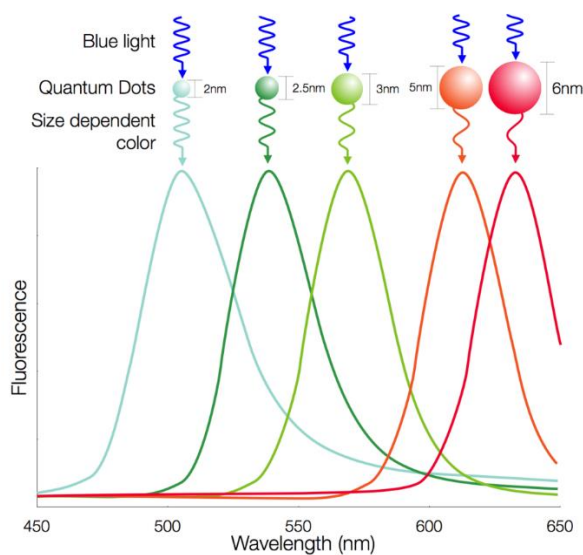
ที่ ม า : Tyson, J., Rafiyu, I., & Fragola, N. (2017). Development of a Test-Kit Method for the Determination of Inorganic Arsenic in Rice. doi:10.1021/bk-2017-1267.ch005 Mobilizing Chemistry Expertise To Solve Humanitarian Problems Volume 1 (5 Vol. 1267, pp. 63-81): American Chemical Society.

อย่างไรก็ตาม วิธีนี้สามารถระบุความเข้มข้นของสารหนูได้เป็นช่วงกว้าง และไม่สามารถระบุความเข้มข้นของสารหนูในช่วงที่ต่ำกว่าที่กำหนดโดยองค์การอนามัยโลก (WHO) คือ ในช่วงที่ต่ำกว่า 10.0 ไมโครกรัมต่อลิตรได้อย่างละเอียดเพียงพอ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาและพัฒนา

ชุดทดสอบปริมาณสารหนูที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้อย่างละเอียดและแม่นยำยิ่งขึ้น โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน สำหรับตรวจวัดสารหนูในรูปแก๊สอาร์ซีนที่ระดับความเข้มข้นต่ำถึงระดับไมโครกรัมต่อลิตร เกิดการตกค้างในสิ่งแวดล้อมปริมาณน้อยมากและมีความปลอดภัยต่อผู้วิเคราะห์มากยิ่งขึ้นในราคาประหยัดและสะดวกรวดเร็ว โดยใช้สารตรวจวัดที่มีความไวและความจำเพาะสูง และสามารถตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์เปกโตรสโคปีซึ่งเป็นเทคนิคอย่างง่าย เครื่องมือมีขนาดเล็กและราคาไม่สูง โดยใช้สารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพ ราคาประหยัด และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

3. ควอนตัมดอทและการประยุกต์ใช้

ควอนตัมดอท (quantum dot) เป็นผลึกที่มีขนาดอนุภาคเพียงระดับนาโนเมตร (2 ถึง 10 นาโนเมตร) หรือ 10 ถึง 50 อะตอม มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ประกอบขึ้นจากธาตุในตารางธาตุระหว่างหมู่ II-VI, III-V หรือ IV-VI เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) แคดเมียมเซเลไนด์ (CdSe) แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) เมื่อตรวจวัดโครงสร้างทางกายภาพของควอนตัมดอทนี้ผ่านเครื่องมือที่สามารถสำรวจโครงสร้างระดับนาโนได้จะเห็นโครงสร้างนี้มีลักษณะเป็นจุด (dot) จุดระดับนาโนนี้จะแสดงพฤติกรรมภายในอะตอมหรือภายในโมเลกุลแบบควอนตัม (quantum) ตามหลักการทางฟิสิกส์ควอนตัม (quantum physics) นอกจากนี้ควอนตัมดอทยังมีคุณสมบัติในการวาวแสง (Fluorescent property) ได้ดี อีกทั้งสิ่งที่สังเกตได้ด้วยตาเปล่าและความยาวคลื่นของการวาวแสงยังเปลี่ยนแปลงตามขนาดและส่วนประกอบของควอนตัมดอทด้วย คุณสมบัติในการวาวแสงที่ขึ้นกับขนาดของควอนตัมดอทนี้เป็นสมบัติที่โดดเด่นกว่าสารฟลูออเรสเซนต์ชนิดอื่น โดยตัวอย่างของขนาดและสีของควอนตัมดอทแสดงดังภาพประกอบ 7



ภาพประกอบ 7 ขนาดและสีของควอนตัมดอท

ที่มา : physicsopenlab.org. (2018). Quantum Dots : a True “Particle in a Box” System. Retrieved from <http://physicsopenlab.org/2015/11/20/quantum-dots-a-true-particle-in-a-box-system>

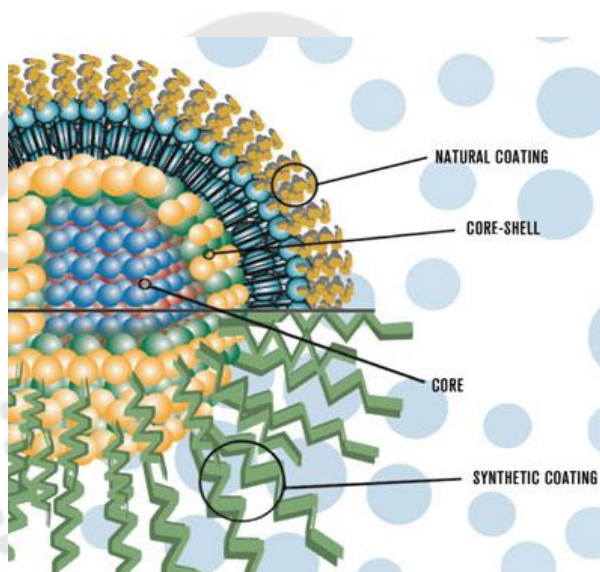
โครงสร้างพื้นฐานของควอนตัมดอทประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่

1. แกนกลาง (core)

แกนกลางของควอนตัมดอท จะเป็นผลึกของธาตุที่อยู่ในหมู่ที่ II-VI, III-V หรือ IV-VI โดยทำการสังเคราะห์ผลึกให้มีขนาดอยู่ในระดับ 2-10 นาโนเมตร และสามารถควบคุมให้มีรูปร่างตามต้องการได้ การเลือกชนิดของเนื้อวัสดุที่ใช้เป็นแกนกลางเป็นหนึ่งในปัจจัยในการกำหนดช่วงความยาวคลื่นในการวาวแสงของควอนตัมดอทได้อย่างคร่าวๆ เช่น แคดเมียมซัลไฟด์จะเรืองแสงในย่านยูวีสีน้ำเงิน แคดเมียมเทลลูไรด์จะเรืองแสงในย่านของวิสิเบิล ส่วนรูปร่างและขนาดของอนุภาคจะเป็นตัวปรับความยาวคลื่นของแสงเรืองอย่างละเอียดอีกชั้นหนึ่ง เช่น แกนกลางเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นาโนเมตร ใช้เตรียมควอนตัมดอทที่ให้การวาวแสงที่ 655 นาโนเมตร ในขณะที่แกนกลางที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 3 นาโนเมตร ใช้เตรียมควอนตัมดอทที่วาวแสงได้ที่ 525 นาโนเมตร เป็นต้น

2. ผิวเคลือบ (coating)

ผิวเคลือบเป็นองค์ประกอบที่อาจมีเพิ่มเติมได้ หากองค์ประกอบของแกนกลางมีความเข้ากันไม่ได้กับเงื่อนไขของสิ่งแวดล้อมที่ถูกใช้งาน เช่น ทางชีววิทยา โดยผิวเคลือบจะมีทั้งส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ทำให้ควอนตัมดอทมีความคงตัวในเกือบทุกสภาพแวดล้อมที่ใช้ในทางชีววิทยา นอกจากนี้แล้ว ผิวเคลือบส่วนใหญ่จะมีหมู่คาร์บอกซิลิกบนพื้นผิวทำให้สามารถเกิดอนุพันธ์กับสารแอนติบอดีต่างๆ เช่น สเตรปตาวิดิน เลคติน กรดนิวคลีอิก รวมทั้งโมเลกุลอื่นๆ ได้อีกด้วย โครงสร้างของควอนตัมดอท แสดงดังภาพประกอบ 8

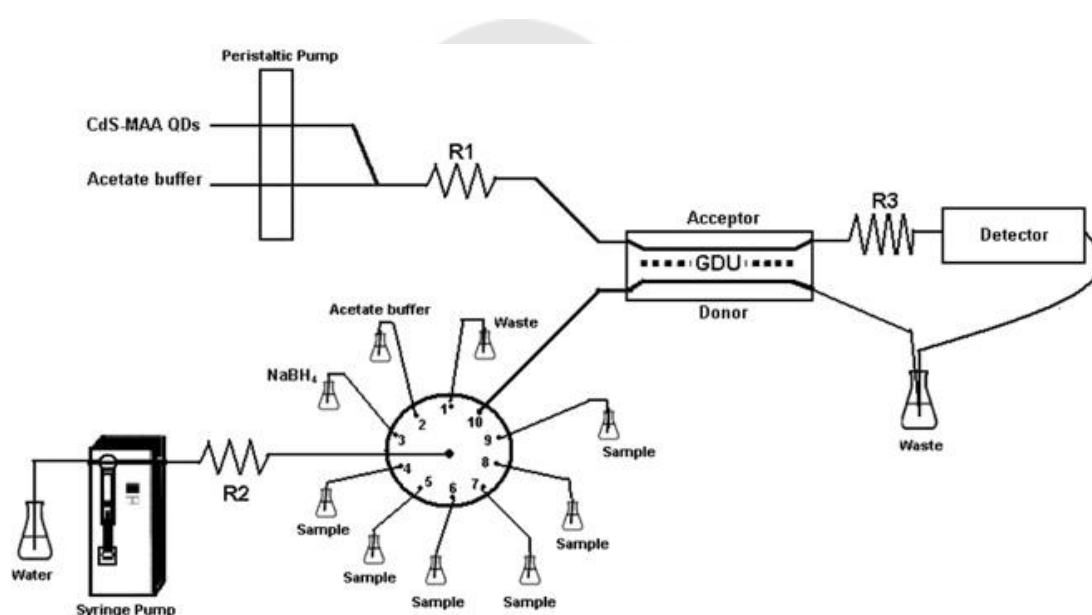


ภาพประกอบ 8 โครงสร้างของควอนตัมดอท

ที่มา : Heyman, K. (2005). Quantum Dots Get Smaller - For all the hype about nanotechnology, sometimes small isn't quite small enough. Retrieved from <https://www.the-scientist.com/technology/quantum-dots-get-smaller-48794>

ควอนตัมดอทได้มีการเริ่มต้นนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ และต่อมาก็ได้นำมาใช้ในงานวิจัยทางด้านชีววิทยาค่อนข้างมาก เนื่องจากมีความจำเพาะเจาะจงสูง สามารถจับกับแอนติบอดีหรือสารที่ต้องการได้อย่างเจาะจง ในงานทางด้านปริมาณวิเคราะห์ได้มีการนำควอนตัมดอทมาใช้เป็นตัวตรวจวัดด้วยเช่นกัน เช่น การตรวจวัดปริมาณสารหนูด้วยควอนตัมดอท โดยนักวิจัยได้ศึกษาสารเคลือบควอนตัมดอทที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารหนูและ

ทำให้เกิดการระงับการวาวแสงของควอนตัมดอท ตัวอย่างเช่น Butwong และคณะ (Butwong, Noipa, Burakham, Srijaranai, & Ngeontae, 2011) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สอาร์ซีนจากการวาวแสงที่ลดลงของแคดเมียมเซเลไนด์ที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทอะซิติก (CdS-MAA QDs) โดยใช้เทคนิคการไหลร่วมกับอุปกรณ์แยกสารระเหย โดยให้สารหนูทำปฏิกิริยากับไฮเดียมโบโรไฮไดรด์เพื่อเปลี่ยนไปอยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีนซึ่งจะแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านในอุปกรณ์แยกสารระเหยไปทำปฏิกิริยากับ CdS-MAA QDs อุปกรณ์สำหรับเทคนิคการไหลในการตรวจวัดแก๊สอาร์ซีน แสดงดังภาพประกอบ 9



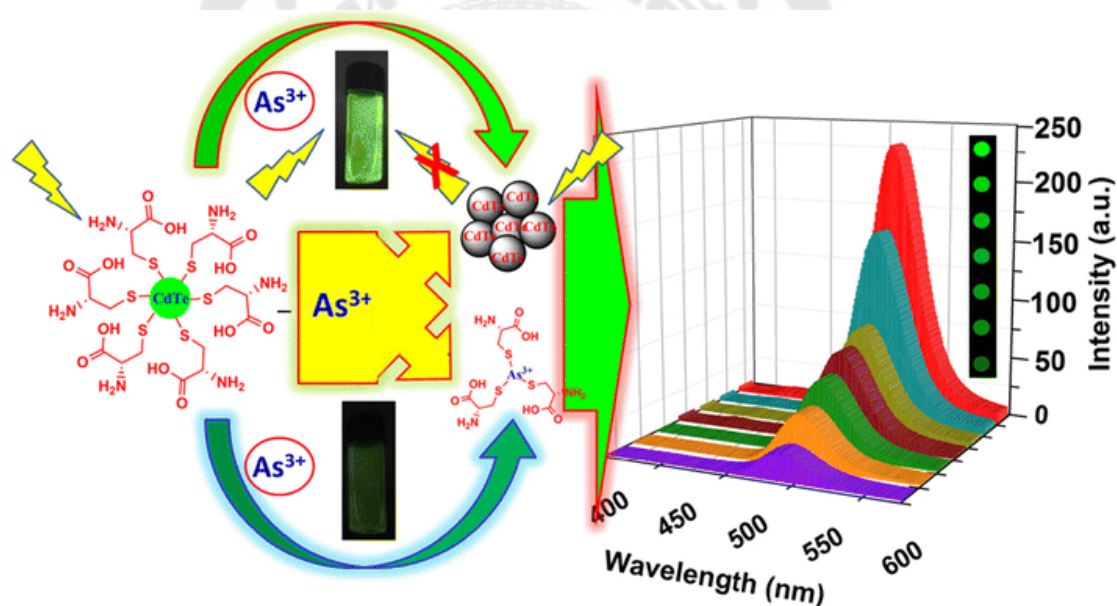
ภาพประกอบ 9 อุปกรณ์สำหรับเทคนิคการไหลในการตรวจวัดแก๊สอาร์ซีน ด้วย CdS-MAA QDs

ที่มา : Butwong, N., Noipa, T., Burakham, R., Srijaranai, S., & Ngeontae, W. (2011). Determination of arsenic based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using the gas-diffusion flow injection method. *Talanta*, 85(2), 1063-1069.

ในการตรวจวัดสารหนูด้วย CdS-MAA QDs สารหนูจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไทออล (Thiol, -SH) ของกรดเมอร์แคปโทอะซิติก (MAA) และทำให้กรดเมอร์แคปโทอะซิติกหลุดออกจากโครงสร้างของ CdS QDs ทำให้การวาวแสงของ CdS QDs ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตรลดลงจากการศึกษาพบว่ามีความจำเพาะการตรวจวัดสารหนูในรูป As(III) และ As(V) อยู่ที่ 20 และ 40 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ โดยมีร้อยละการคืนกลับของสารหนูอยู่ในช่วง 84 ถึง 103 ถึงแม้ว่า

MAA จะสามารถรีดิวซ์สารหนูได้รวดเร็วและสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้อย่างถูกต้องแม่นยำ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีความเสี่ยงเนื่องจากการใช้เยื่อเลือกผ่านในการคัดกรองแก๊สอาร์ซีน ทำให้ต้องเปลี่ยนเยื่อเลือกผ่านอยู่บ่อยครั้ง

นอกจากนี้ Vaishnav และคณะ (Vaishnav et al., 2017) ศึกษาประสิทธิภาพของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วย L-cysteine (L-Cys-Capped CdTe QDs) ในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่าง โดยวัดค่าการรบกวนแสงที่ลดลงของ L-Cys-Capped CdTe QDs ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์อิมมิสชันสเปกโตรเมตรี (Fluorescence emission spectrometry) เนื่องจากสารหนูทำปฏิกิริยากับ L-cysteine ทำให้ L-cysteine หลุดออกจากโครงสร้างของ CdTe ควอนตัมดอท ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ และภาพประกอบ 10



ภาพประกอบ 10 ปฏิกิริยาของสารหนูและ L-cysteine ที่เคลือบบน CdTe ควอนตัมดอท

ที่มา : Vaishnav, S. K., Korram, J., Pradhan, P., Chandraker, K., Nagwanshi, R., Ghosh, K. K., & Satnami, M. L. (2017). Green Luminescent CdTe Quantum Dot Based Fluorescence Nano-Sensor for Sensitive Detection of Arsenic (III). *Journal of fluorescence*, 27(3), 781-789.

จากภาพประกอบ 10 จะเห็นได้ว่า CdTe มีการวาวแสงที่ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารหนูเพิ่มขึ้น เป็นไปตามสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการวาวแสงที่ลดลงกับความเข้มข้นของสารหนู ดังนี้

$$F_0/F = 1 + K_{sv}[C]$$

เมื่อ F_0 คือ ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอท

F คือ ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทที่ทำปฏิกิริยากับ สารหนู

K_{sv} คือ ค่าคงที่การระงับการวาวแสงของ Stern–Volmer

$[C]$ คือ ความเข้มข้นของสารหนูในสารตัวอย่าง (ppm)

โดยสามารถตรวจวัดค่าการวาวแสงที่ลดลงด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนส์อิมิตชันสเปกโตรมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 370 นาโนเมตร วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้ถูกต้องโดยมีร้อยละการคืนกลับของสารหนูอยู่ในช่วง 94.1 ถึง 108.4 และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) เท่ากับ 5.2

นอกจากควอนตัมดอทจะใช้ตรวจวัดปริมาณสารหนูแล้วยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุชนิดอื่นได้ด้วย ตัวอย่างเช่น Cai และคณะ (Cai, Cheng, Wang, & Bao, 2014) ได้ศึกษาคุณสมบัติของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก (MSA-CdTe QDs) ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณซิลเวอร์ (I^-) ไอออน (Ag^+) ในสารละลาย เนื่องจาก CdTe ควอนตัมดอทละลายน้ำได้ดี เมื่อเคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก (MSA-CdTe QDs) จะมีความจำเพาะเจาะจงและความไวสูงในการวิเคราะห์ Ag^+ โดยการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ MSA-CdTe QDs จะเปลี่ยนแปลงเฉพาะเมื่อควอนตัมดอททำปฏิกิริยากับ Ag^+ และความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่คายออกมามีค่าแปรผกผันกับความเข้มข้นของ Ag^+ โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัดปริมาณ Ag^+ อยู่ที่ 54 นาโนโมลต่อลิตร ช่วงความเป็นเส้นตรงในการวิเคราะห์ปริมาณ Ag^+ อยู่ที่ 0.4 ถึง 8.0 ไมโครโมลต่อลิตร และมีส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, %RSD) อยู่ที่ 3.6% โดย MSA-CdTe QDs สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายโดยใช้เวลาเพียง 30 นาที

Li และคณะ (H. Li et al., 2015) ยังได้ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณแอสไพรินโดยใช้ MSA-CdTe QDs เป็นตัวตรวจวัด โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพของกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก กับ กรดไทโอไกลโคลิก ในการเป็นผิวเคลือบ พบว่า MSA-CdTe QDs ให้ความไวในการวิเคราะห์สูง

กว่า และพบว่าความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่คายออกมาแปรผันตรงกับความเข้มข้นของ แอสไพรีน โดยมีช่วงความเป็นเส้นตรงที่ความเข้มข้นของแอสไพรีน ช่วง 1.7 ถึง 56.0 ไมโครโมลต่อ ลิตร

จะเห็นได้ว่า MSA-CdTe QDs จัดเป็นสารตรวจวัดที่มีความไวและความจำเพาะเจาะจง สูง สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย โดยใช้เวลาน้อยกว่า 45 นาที นอกจากนี้ยังให้ค่าควอนตัมยิลด์ (Quantum yield) หรืออัตราส่วนของปริมาณโฟตอนที่ตัวอย่างดูดกลืน ต่อปริมาณของ โฟตอนที่ตัวอย่างคายออกมาสูงถึงร้อยละ 55 และยังเป็นการนำแคดเมียมและเทลลูเรียมที่มีความ เป็นพิษสูงมาใช้ประโยชน์ในทางปริมาณวิเคราะห์โดยใช้ปริมาณที่น้อยมากอีกด้วย ผู้วิจัยจึงสนใจ พัฒนาชุดทดสอบปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของ แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก โดยอาศัยการตรวจวัดการ วาวแสงที่เปลี่ยนไปของควอนตัมดอท ทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีระดับพื้นผิวของ ควอนตัมดอทด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี และศึกษาโครงสร้าง 3 มิติของ ควอนตัมดอทด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

1. อุปกรณ์เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- 1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย
- 1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย
- 1.3 การเตรียมสารเคมี

2. วิธีดำเนินการวิจัย

- 2.1 ศึกษากระบวนการและสถานะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน
- 2.2 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น
- 2.3 ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู
- 2.4 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน

1. อุปกรณ์เครื่องมือและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- 1.1.1 เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (FP-8200 Jasco Spectrofluorometer, USA)
- 1.1.2 เครื่องอินดักทีฟพลาสมาอะตอมิซชันสเปกโตรมิเตอร์ (Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES, UK)
- 1.1.3 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ (Kratos AXIS Ultra DLD X-Ray Photoelectron Spectrometer, UK)
- 1.1.4 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (JEOL JSM-6510LV, Japan)
- 1.1.5 เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง (Pioneer Series Analytical Balances, USA)
- 1.1.6 ช้องเสียบแถบกระดาษสำหรับเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Film Holder, USA)
- 1.1.7 ขวดพลาสติกทรงกระบอกพร้อมฝาปิด (ได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล)

1.1.8 แถบกระดาษสำหรับหยดควอนตัมดอท และแถบกระดาษเคลือบสารลดสาร
รบกวน

1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1.2.1 สารละลายอาร์เซนิก (III) ออกไซด์ (Arsenic (III) oxide) (Merck, Germany)

1.2.2 ผงสังกะสี (Zinc powder) (Univar, USA)

1.2.3 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) (QREC, New Zealand)

1.2.4 กรดซัลฟามิก (Sulphamic acid) (Fisher Scientific, UK)

1.2.5 โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride) (Loba Chemie, India)

1.2.6 แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทซินิก (MSA-CdTe QDs) (ได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาชีวเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล)

1.3 การเตรียมสารเคมี

1.3.1 การเตรียมสารละลายอาร์เซนิกเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร

เตรียมโดยชั่งอาร์เซนิก (III) ออกไซด์ 0.132 กรัม ละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 โมลต่อลิตร 5 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยสารละลายกรดซัลฟริก 5% w/w จนถึงขีดบอกระดับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

1.3.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.05%

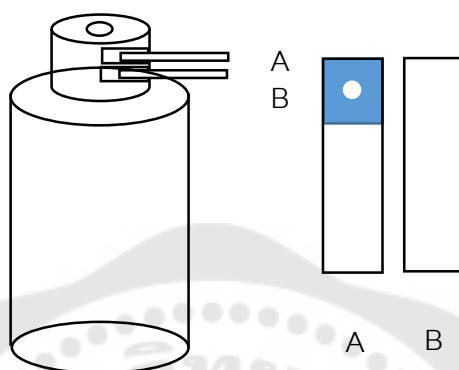
เตรียมโดยชั่งโซเดียมโบโรไฮไดรด์ 97%

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 ศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮไดรด์เจเนอเรชัน

ขวดทำปฏิกิริยาไฮไดรด์เจเนอเรชันมีลักษณะเป็นขวดพลาสติกทรงกระบอกปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร ความสูง 5.0 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร พร้อมฝาที่มีช่องสำหรับเสียบแถบกระดาษ 2 ช่อง ดังภาพประกอบ 11 จากนั้นทำการออกแบบแถบกระดาษ A และ B ซึ่งเป็นกระดาษกรองเบอร์ 1 โดยแถบกระดาษ A มีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 1x5 ตารางเซนติเมตร และออกแบบให้มีบริเวณเกิดปฏิกิริยาเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.0 มิลลิเมตร แล้วพิมพ์ด้วยอีพอกซีเรซิน ซึ่งมีอัตราส่วนของสีต่ออีพอกซีเรซินต่อตัวทำแข็ง (epoxy hardener) เท่ากับ 0.1 : 1.0 : 1.0 เพื่อทำให้เกิดพื้นที่ที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic area) เพื่อเป็นขอบเขตในการหยดสารละลายควอนตัมดอท จากนั้นทำการออกแบบบล็อกสกรีนสำหรับการสกรีนแถบกระดาษ A ลงบนกระดาษกรองเบอร์ 1 จะได้แถบกระดาษ A ที่มีพื้นที่ที่ไม่ชอบน้ำสำหรับหยดสารละลายควอนตัมดอท และเกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ดังแสดงในภาพประกอบ

11 ในส่วนของแถบกระดาษ B จะเป็นกระดาษกรองเบอร์ 1 ขนาด 1x5 ตารางเซนติเมตร เช่นเดียวกับแถบกระดาษ A แต่จะใช้ในการดูดซับสารละลายอิมิตัวสำหรับลดสารรบกวน ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อ 4.2

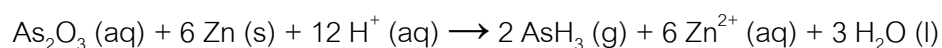


ภาพประกอบ 11 ชุดทดสอบสารหนู

แถบกระดาษ A คือ กระดาษที่ทำการหยด MSA-CdTe QDs ลงในวงกลม

แถบกระดาษ B คือ กระดาษที่ดูดซับด้วยสารละลายที่ลดสารรบกวน

ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนู จะทำการทดลองในตู้ดูดควัน โดยเติมสารละลายมาตรฐานของสารหนูลงในขวดทำปฏิกิริยา จากนั้นเติมผงสังกะสีและกรดซัลฟามิก และรีบปิดฝาขวดที่ได้ทำการเสียบแถบกระดาษ A ซึ่งหยด MSA-CdTe QDs ไว้แล้วทันที โดยแถบกระดาษ A ที่หยดสารละลายควอนตัมดอทจะถูกวางไว้ในที่แห้งสนิทเป็นเวลา 10 นาที และอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเขย่าขวดทำปฏิกิริยาเบาๆ ปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนูกับผงสังกะสีในสภาวะกรด เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สอาร์ซีน ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



จากนั้นแก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะลอยแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ที่หยดในวงกลมบนแถบกระดาษ A ที่เสียบอยู่ที่ฝาของขวด จากนั้นจึงนำแถบกระดาษ A ไปวัดค่าการวาวแสงของ MSA-CdTe QD ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (FP-8200 Jasco Spectrofluorometer, USA) โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น (excitation wavelength) ที่ 278.5 นาโนเมตร และความยาวคลื่นที่เกิดการวาวแสง (emission wavelength) ที่ 525.0 นาโนเมตร

จากนั้นผู้วิจัยทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนูด้วยชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้น โดยทำการเตรียมสารมาตรฐานสารหนูที่ความเข้มข้นต่างๆ และทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทที่สูงที่สุด ปัจจัยที่ทำการศึกษาแสดงดังหัวข้อ 2.1.1 ถึง 2.1.5 และค่าของแต่ละปัจจัยที่ทำการศึกษาแสดงดังตาราง 2

2.1.1 ชนิดและปริมาณของกรด

2.1.2 ปริมาณของผงสังกะสี

2.1.3 ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง

2.1.4 ปริมาตรของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอท

2.1.5 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

ตาราง 2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนูด้วยชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้น

ปัจจัยที่ศึกษา	ค่าที่ศึกษา
1. ชนิดและปริมาณของกรด	กรดไฮโดรคลอริก 0.5, 1.0, 1.5 มิลลิลิตร กรดซัลฟามิก 0.5, 1.0, 1.5 กรัม
2. ปริมาณของผงสังกะสี	1.5, 2.0, 2.5 กรัม
3. ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง	10.0, 20.0, 30.0 มิลลิลิตร
4. ปริมาตรของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอท	2.0, 3.0, 4.0 ไมโครลิตร
5. ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน	10.0, 15.0, 20.0, 25.0 นาที

2.2 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น

ในการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู จะทำการเติมสารละลายของไอออนที่พบได้ทั่วไปในแหล่งน้ำ ได้แก่ Na^+ K^+ NH_4^+ CO_3^{2-} SO_4^{2-} และ S^{2-} และไอออนที่ส่งผลกระทบในการเตรียมแก๊สอาร์ซีน ซึ่งเป็นไอออนที่สามารถเกิดสารประกอบไฮโดรด์ได้ เช่นเดียวกับสารหนู ได้แก่ Hg^{2+} Pb^{2+} และ Sn^{2+} (X. Li et al., 2007) ลงในขวดทำปฏิกิริยา แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีวิเคราะห์ดังแสดงในข้อ 2.1 เพื่อศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของไอออนแต่ละ

ชนิดที่มีได้ในสารละลายที่จะไม่มีผลรบกวนผลการวิเคราะห์สารหนู โดยศึกษาจากค่าการวาวแสงที่เปลี่ยนไปของควอนตัมดอท จากนั้นทำการศึกษาวิธีป้องกันการรบกวนของไอออนชนิดต่างๆ โดยการใช้แถบกระดาษ B ซุปด้วยสารละลายอิมิตัวเพื่อป้องกันการรบกวนซึ่งจะอธิบายวิธีการศึกษาในหัวข้อ 4.2

2.3 ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

ในการศึกษาประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู ผู้วิจัยจะใช้สภาวะที่เหมาะสมจากข้อ 2.1 และ 2.2 มาศึกษาประสิทธิภาพของการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นในด้านต่างๆ ดังนี้

2.3.1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)

$$\text{LOD} = 3\text{SD}/m$$

เมื่อ SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ blank
m คือ ความชันของกราฟมาตรฐาน

2.3.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)

$$\text{LOQ} = 10\text{SD}/m$$

2.3.3 ความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (Precision, %RSD)

$$\% \text{RSD} = \frac{\text{SD} \times 100}{\bar{x}}$$

เมื่อ SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ blank
 $\bar{x}$ คือ ค่าเฉลี่ยของสารละลายมาตรฐาน

2.3.4 ร้อยละการคืนกลับ (%recovery)

$$\% \text{Recovery} = \frac{C_{\text{sp}} - C_{\text{s}}}{C_{\text{a}}} \times 100$$

เมื่อ C_{sp} คือ ความเข้มข้นของ spiked sample จากการตรวจวัด
 C_{s} คือ ความเข้มข้นของ sample
 C_{a} คือ ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป

2.3.5 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range)

2.3.6 เปรียบเทียบความถูกต้องในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูสำหรับน้ำตัวอย่างของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายกับเทคนิค ICP-OES

ในการทำ Validate method เพื่อเปรียบเทียบความถูกต้องของวิธีการตรวจวัดที่พัฒนาขึ้นกับเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES จะทำการประยุกต์ใช้วิธีทดสอบแบบฐานกระดาศอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่าง และเปรียบเทียบปริมาณของสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้น และปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES โดยใช้วิธีทางสถิติ Independent Sample t-test ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ซึ่งมีสูตรคำนวณดังนี้ (ระพีพันธ์ โพธิ์ศรี. 2553; 85-87)

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\left[\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right]}}$$

เมื่อ t คือ ค่าสถิติ t

$\bar{x}_1$ คือ ค่าเฉลี่ยของปริมาณสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบแบบฐานกระดาศอย่างง่าย

$\bar{x}_2$ คือ ค่าเฉลี่ยของปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES

S_1^2 คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของปริมาณสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบแบบฐานกระดาศอย่างง่าย

S_2^2 คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES

n_1 คือ จำนวนครั้งในการวัดปริมาณสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบแบบฐานกระดาศอย่างง่าย

n_2 คือ จำนวนครั้งในการวัดปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES

2.4 ศึกษาผลกระทบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน

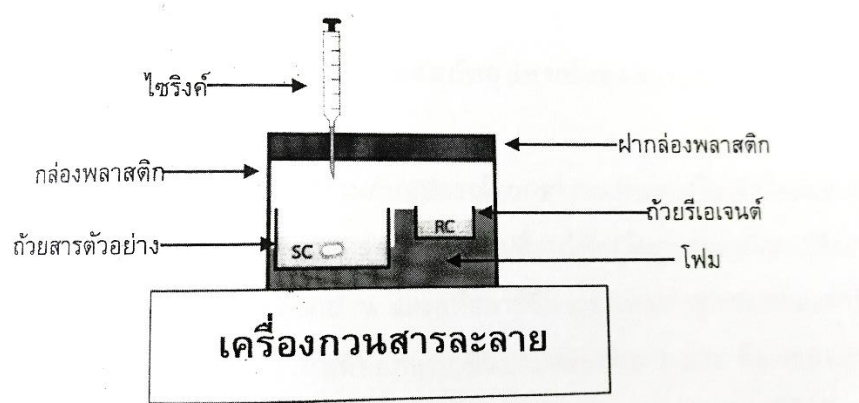
2.4.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ในการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยทำการเตรียมตัวอย่างแถบกระดาศ A ที่หยดสารละลายควอนตัมดอทก่อนและหลังเกิดปฏิกิริยากับสารหนู โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐาน

สารหนูความเข้มข้น 50.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยากับผงสังกะสี 2.0 กรัม และกรดซัลฟามิก 1.5 โมลต่อลิตร ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 25 นาที ด้วยชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้น นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs เมื่อทำปฏิกิริยากับไอออนรบกวน ได้แก่ Hg(II), Pb(II) และ Sn(II) โดยทำการเตรียมตัวอย่างแบบกระดาศ A ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐานของ Hg(II), Pb(II) และ Sn(II) ความเข้มข้น 50.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ให้ทำปฏิกิริยาในสภาวะเดียวกับสารละลายมาตรฐานสารหนู เพื่อทำการตรวจวัดด้วย SEM

2.4.2 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของ MSA-CdTe QDs ด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MSA-CdTe QDs และแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยทำการศึกษาด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy โดยทำการเตรียมสารละลายควอนตัมดอทก่อนและหลังเกิดปฏิกิริยากับสารหนู โดยใช้อุปกรณ์แก๊สดีฟิวชันดังแสดงในภาพประกอบ 12 ซึ่งประกอบด้วยถ้วยสารละลายตัวให้ (sample chamber, SC) สำหรับบรรจุสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตร กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 มิลลิกรัมต่อลิตร สารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 0.05% และถ้วยสารละลายตัวรับ (receptor chamber, RC) สำหรับบรรจุสารละลายควอนตัมดอท ทำการเติมสารละลายตัวให้และตัวรับแล้วทำการปิดฝาอุปกรณ์แก๊สดีฟิวชันทันที เขย่าด้วยเครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrer) เป็นเวลา 10 นาที แล้วทำการเก็บสารละลายควอนตัมดอทที่ได้ในขวดบรรจุของเหลวขนาดเล็ก (vial) เพื่อนำไปทำให้แห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศด้วยเครื่อง lyophilizer ก่อนที่จะทำการตรวจวัดด้วย XPS



ภาพประกอบ 12 อุปกรณ์แก๊สดีฟฟิวชันสำหรับศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MSA-CdTe QDs และแก๊สอาร์ซีน



บทที่ 4

ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาและพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูอย่างง่ายในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮโดรด์เจเนอเรชัน ร่วมกับการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซินิก ซึ่งผู้วิจัยได้แบ่งงานวิจัยออกเป็น 4 หัวข้อ ดังต่อไปนี้

1. ศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

- 1.1 ชนิดและปริมาณของกรด
- 1.2 ปริมาณของผงสังกะสี (Zinc powder)
- 1.3 ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง
- 1.4 ปริมาตรของควอนตัมดอท
- 1.5 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

2. หาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น

- 2.1 ไอออนหรือสารประกอบที่อยู่ในน้ำตามธรรมชาติ ได้แก่ Na^+ K^+ NH_4^+ CO_3^{2-} SO_4^{2-} และ S^{2-}
- 2.2 ไอออนหรือสารประกอบที่สามารถเกิดสารประกอบไฮโดรด์และเกิดเป็นไอระเหยได้ ได้แก่ Hg^{2+} Pb^{2+} และ Sn^{2+}
- 2.3 วิธีป้องกันการรบกวนเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการตรวจวัดสารหนู

3. หาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

- 3.1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)
- 3.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)
- 3.3 ความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (Precision, %RSD)
- 3.4 ร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)
- 3.5 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range)
- 3.6 เปรียบเทียบความถูกต้องในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูสำหรับน้ำตัวอย่างของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายกับเทคนิค ICP-OES

4. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน

4.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

4.2 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของ MSA-CdTe QDs ด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

1. ศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรต์เจเนอเรนซ์

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการตรวจวัดปริมาณสารหนูในน้ำโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรต์เจเนอเรนซ์ของสารหนู โดยให้สารหนูทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีในสภาวะกรดในขวดทำปฏิกิริยาดังแสดงในภาพประกอบ 11 (บทที่ 3) และทำการศึกษาก่อนปริมาณสารหนูด้วย MSA-CdTe QDs ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล โดย MSA-CdTe QDs มีความเข้มข้น 0.047 มิลลิโมลต่อลิตร ขนาดอนุภาค 0.6007 นาโนเมตร ซึ่งได้จากการคำนวณด้วยสมการที่อ้างอิงจากงานวิจัยของ Yu และคณะ (W. W. Yu, Qu, Guo, & Peng, 2003) ดังนี้

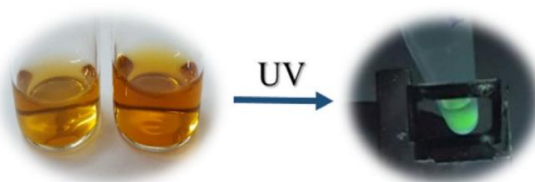
$$D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - (194.84)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของอนุภาค MSA-CdTe QDs (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่นที่ MSA-CdTe QDs มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด

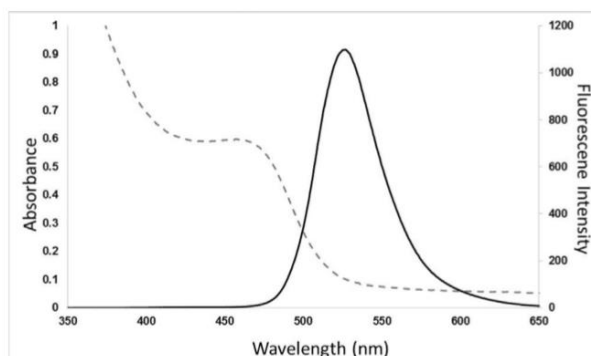
(นาโนเมตร)

ลักษณะทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs เป็นสารละลายสีเหลืองเข้มและเกิดการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นแสงสีเขียวเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยรังสียูวี ดังแสดงในภาพประกอบ 13 โดย MSA-CdTe QDs มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น ($\lambda_{\max}$) 504.0 nm และมีการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 539.0 nm เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 278.5 nm ดังแสดงในภาพประกอบ 14



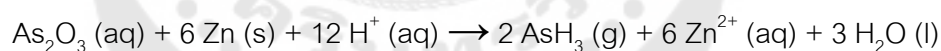
ภาพประกอบ 13 ลักษณะทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ภายใต้แสงธรรมชาติ (ภาพซ้าย)

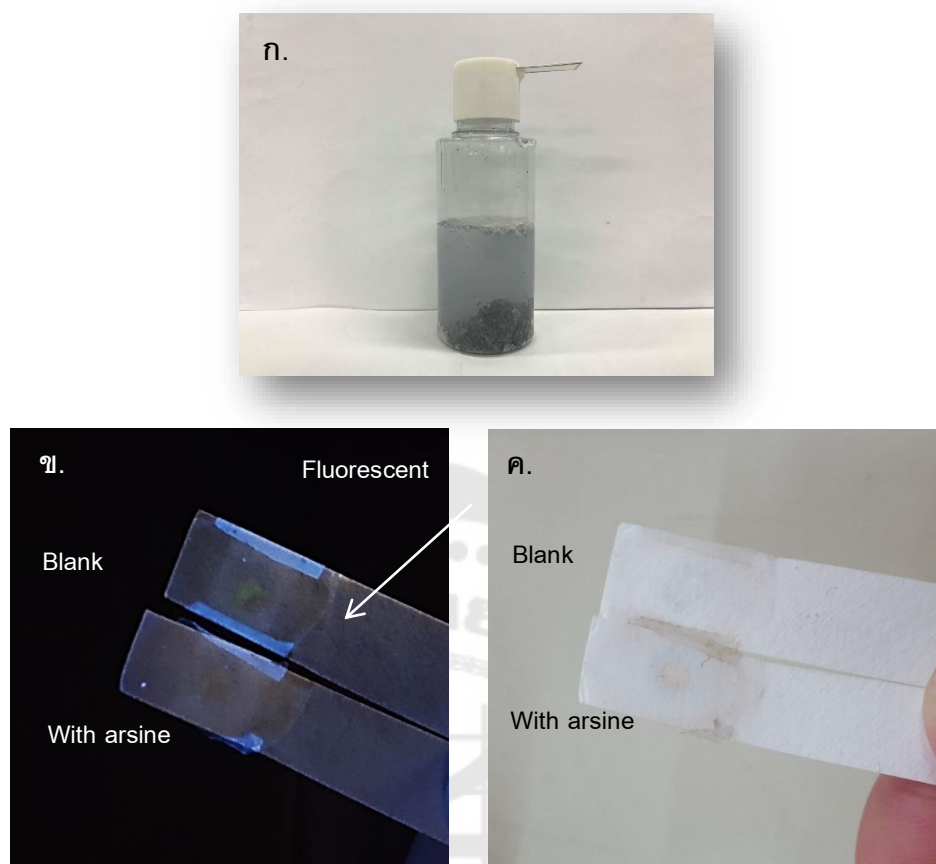
และการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ภายใต้แสงยูวี (ภาพขวา)



ภาพประกอบ 14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (เส้นประ) ที่ความยาวคลื่น 504.0 nm และการวาวแสง (เส้นทึบ) ที่ความยาวคลื่น 525.0 nm ของ MSA-CdTe QDs

เมื่อสารหนูทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีและกรดในขวดทำปฏิกิริยา สารหนูจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปสารประกอบไฮไดรด์ (Arsine gas, AsH_3) ซึ่งจะระเหยผ่านขึ้นไปสู่ด้านบนของฝาขวด และทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ที่เคลือบบนแถบกระดาษ A (ภาพประกอบ 15ก.) ทำให้ MSA-CdTe QDs มีการวาวแสงสีเขียวลดลง (fluorescence quenching) (ภาพประกอบ 15ข.) ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้ภายใต้แสงยูวี นอกจากนี้ MSA-CdTe QDs ที่ทำปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน จะเกิดตะกอนสีส้มบนแถบกระดาษ A ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าภายใต้สภาวะแสงปกติ (ภาพประกอบ 15ค) ปฏิกิริยาไฮไดรด์เจเนอเรชันของสารหนูแสดงดังสมการ





ภาพประกอบ 15 (ก) ขวดทำปฏิกิริยาไฮโดรต์เจเนอเรชั่น (ข) ผลการเปรียบเทียบการวาวแสงของ MSA-CdTe QDs ที่ลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ภายใต้แสงยูวี (ค) ผลการเปรียบเทียบสีที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs เมื่อเกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ภายใต้แสงปกติ

จากการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของ MSA-CdTe QDs ทำให้ทราบว่า MSA-CdTe QDs เป็นสารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในรูปแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรต์เจเนอเรชั่นของสารหนู โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่

1.1 ชนิดและปริมาณของกรด

ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต์เจเนอเรชั่นของสารหนู เกิดจากสารหนูทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีในสภาวะกรด เกิดเป็นแก๊สอาร์ซีนซึ่งจะลอยแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs บนแถบกระดาษ A ชนิดและปริมาณของกรดจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการ

เปลี่ยนสารหนูเป็นแก๊สอาร์ซีน ซึ่งมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในการวาวแสงของ MSA-CdTe QDs โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพของกรด 2 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟามิกในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารหนู

1.1.1 กรดไฮโดรคลอริก

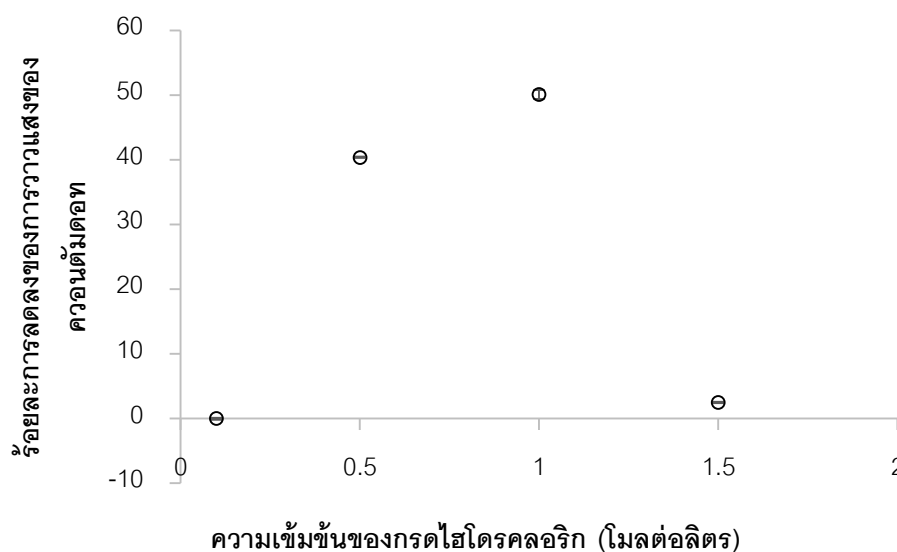
ในการศึกษาความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาที่ 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 โมลต่อลิตร ที่ปริมาณผงสังกะสี 2.0 กรัม สารตัวอย่างความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ปริมาตรของ MSA-CdTe QDs 3.0 ไมโครลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที ได้ผลการทดลองดังภาพประกอบ 16 ซึ่งจะรายงานในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท และความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก โดยร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท คำนวณได้จากสมการ ดังนี้

$$\%ID = \frac{(F_0 - F)}{F_0} \times 100$$

เมื่อ %ID คือ ร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท
(Percent of Intensity decrease)

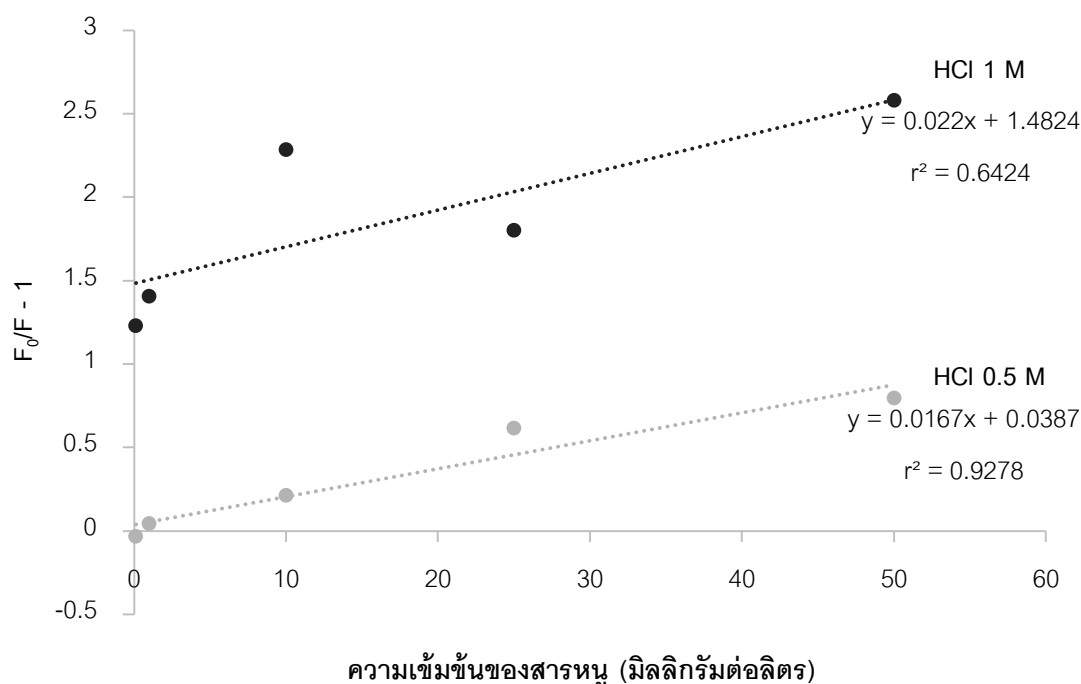
F_0 คือ ค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทที่ทำปฏิกิริยากับ
สารละลายแปลงค์

F คือ ค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทที่ทำปฏิกิริยากับสาร
มาตรฐานสารหนู



ภาพประกอบ 16 ผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท

จากผลการทดลองที่ได้ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้น ร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทจะเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของไฮโดรคลอริกเท่ากับ 1.0 โมลต่อลิตร จากนั้นการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทมีค่าน้อยลงอย่างมาก อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นของกรดที่สูงเกินไปส่งผลให้สารหนูเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันเป็นแก๊สอาร์ซีนอย่างรวดเร็ว จึงอาจทำให้มีการสูญเสียแก๊สอาร์ซีนไปก่อนปิดฝาขวดทำปฏิกิริยา ทำให้การวาวแสงของควอนตัมดอทเปลี่ยนแปลงน้อยมากเพราะไม่มีแก๊สอาร์ซีนไปทำปฏิกิริยากับควอนตัมเท่าที่ควร ทำให้ค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทที่เกิดปฏิกิริยากับแบลงค์และสารหนูมีค่าไม่ต่างกัน จากภาพจะเห็นว่าที่ความเข้มข้นของ HCl 0.5 และ 1.0 โมลต่อลิตร ให้ค่าสัญญาณใกล้เคียงกัน คือ 40 และ 50 ตามลำดับ ดังภาพประกอบ 13 โดยที่ความเข้มข้นของ HCl ที่ 1.0 โมลต่อลิตร ให้ค่าการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทสูงสุด อย่างไรก็ตาม จากการศึกษากราฟมาตรฐานที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารหนูในระบบและร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทที่ความเข้มข้นของ HCl 0.5 และ 1.0 โมลต่อลิตร ได้ผลการทดลองดังภาพประกอบ 17

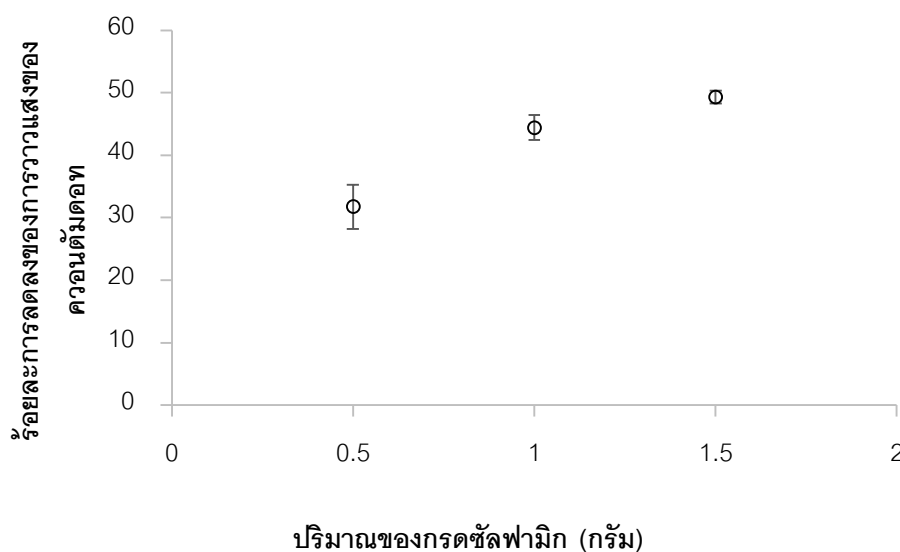


ภาพประกอบ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างการวาวแสงที่เปลี่ยนไปของควอนตัมดอท กับความเข้มข้นของสารหนู

จะเห็นได้ว่า ที่ความเข้มข้นของ HCl 0.5 โมลต่อลิตร ให้ค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) เท่ากับ 0.9278 ซึ่งสูงกว่าค่าความเป็นเส้นตรงเมื่อใช้ HCl 1.0 โมลต่อลิตร อาจเนื่องมาจากไฮดรอกไซด์ของกรดไฮโดรคลอริกलयขึ้นไปสัมผัสกับควอนตัมดอทและทำให้แถบกระดาศที่เคลือบด้วยควอนตัมดอทเปื่อย ซึ่งมีผลต่อค่าการวาวแสงของควอนตัมดอท ดังนั้น ความเข้มข้นที่เหมาะสมของกรดไฮโดรคลอริก คือ 0.5 โมลต่อลิตร

1.1.2 กรดซัลฟามิก

ในการศึกษาปริมาณกรดซัลฟามิก ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาที่ปริมาณ 0.5, 1.0 และ 1.5 กรัม ที่ปริมาณผงสังกะสี 2.0 กรัม สารตัวอย่างความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 20 มิลลิตร ปริมาตร MSA-CdTe QDs 3.0 ไมโครลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที ได้ผลการทดลองดังภาพประกอบ 18

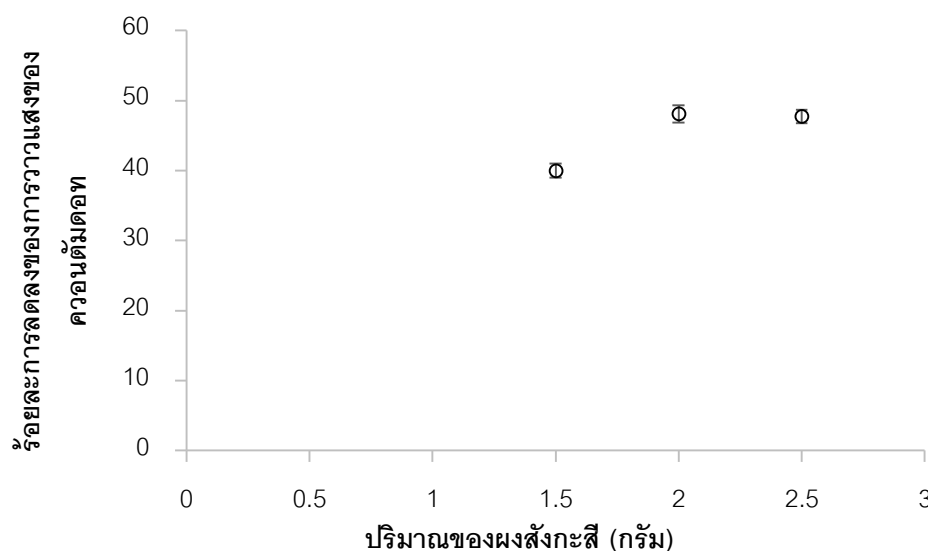


ภาพประกอบ 18 ผลของปริมาณของกรดซัลฟามิกที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท

จากผลการทดลองที่ได้ พบว่าร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกรดซัลฟามิกเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ถึง 1.5 กรัม และมีค่าสูงสุดที่ปริมาณกรดซัลฟามิกเท่ากับ 1.5 กรัม และยังมีค่าใกล้เคียงกับการใช้กรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นกรดแก่ที่มีความเข้มข้น 1.0 โมลต่อลิตรด้วย ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า ที่ปริมาณกรดซัลฟามิกที่ 1.5 กรัม และที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลต่อลิตร เป็นปริมาณกรดที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ ซึ่งผู้วิจัยได้เลือกใช้กรดซัลฟามิก เนื่องจากให้ค่าร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทสูงกว่าเมื่อใช้กรดไฮโดรคลอริก นอกจากนี้ยังสะดวกในการใช้งานภาคสนามมากกว่าเนื่องจากอยู่ในรูปของแข็ง ผู้วิจัยจึงเลือกใช้กรดซัลฟามิกปริมาณ 1.5 กรัมเป็นปริมาณกรดที่เหมาะสมในการศึกษาปัจจัยต่อไป นั่นคือปริมาณของผงสังกะสี (Zinc powder)

1.2 ปริมาณของผงสังกะสี (Zinc powder)

ปริมาณของผงสังกะสีเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อการเปลี่ยนสารหนูให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีน ในการศึกษาปริมาณของผงสังกะสี ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาที่ 1.5, 2.0 และ 2.5 กรัม ที่ปริมาณกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม สารตัวอย่างความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณ 20 มิลลิลิตร ปริมาตร MSA-CdTe QDs 3.0 ไมโครลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที ได้ผลการทดลองดังภาพประกอบ 19



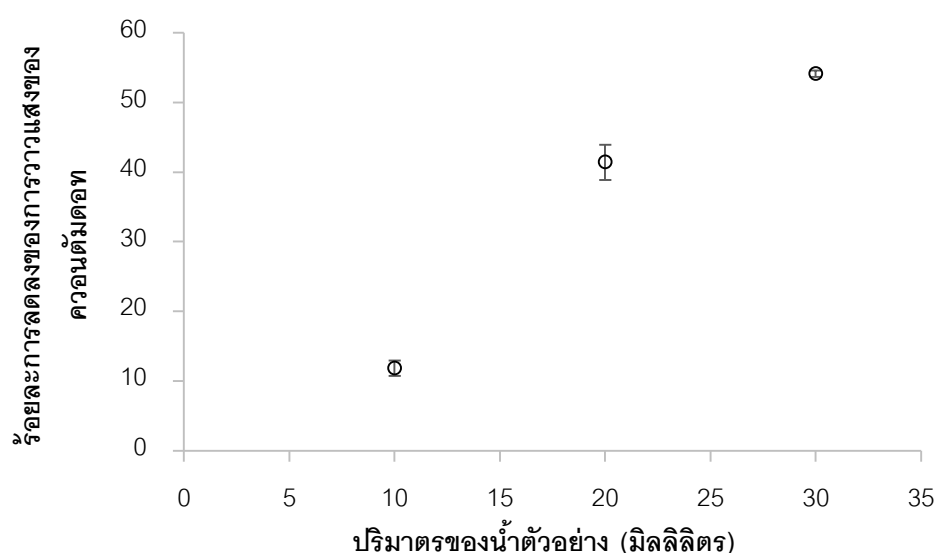
ภาพประกอบ 19 ผลของปริมาณของผงสังกะสีที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท

จากภาพประกอบ 19 แสดงร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทที่เปลี่ยนไปเมื่อปริมาณของผงสังกะสีเปลี่ยนไป จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณผงสังกะสีเพิ่มขึ้นจาก 1.5 กรัมเป็น 2.0 กรัม การลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณของสารตั้งต้นที่มากขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนูเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณของผงสังกะสีที่ 2.0 และ 2.5 กรัม ให้ค่าร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น ปริมาณผงสังกะสี 2.0 กรัมจึงเป็นปริมาณที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของควอนตัมดอทมากที่สุด จากปริมาณผงสังกะสีที่ได้ ผู้วิจัยจึงนำมาใช้ในการศึกษาปัจจัยต่อไป นั่นคือ ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง

1.3 ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง

ผู้วิจัยทำการศึกษาปริมาตรของน้ำตัวอย่างของสารหนูที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน โดยน้ำตัวอย่างจะถูกบรรจุลงในขวดทำปฏิกิริยาปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร ดังนั้นในการศึกษาปริมาตรสารตัวอย่างจึงสามารถทำการศึกษาสูงสุดไม่เกิน 30.0 มิลลิลิตร เนื่องจากมีฟองแก๊สเกิดขึ้นปริมาณมากระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้สารตัวอย่างกระเด็นไปยังควอนตัมดอทที่เคลือบบนแถบกระดาษ A ที่เสียบอยู่ที่ฝาของขวดได้ ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาสาร

ตัวอย่างความเข้มข้น 50.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ปริมาตร 10.0, 20.0 และ 30.0 มิลลิลิตร ที่ปริมาณกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม ปริมาณผงสังกะสี 2.0 กรัม ปริมาตรของ MSA-CdTe QDs 3.0 ไมโครลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที ได้ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบ 20



ภาพประกอบ 20 ผลของปริมาตรของน้ำตัวอย่างที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท

จากภาพประกอบ 20 แสดงร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท พบว่าให้ร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อปริมาตรของสารละลายตัวอย่างเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของสารหนูแสดงถึงจำนวนโมลของสารหนูที่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโดเจเนชันและเปลี่ยนเป็นแก๊สอาร์ซีนได้มากขึ้น โดยที่ปริมาตรของน้ำตัวอย่าง 30.0 มิลลิลิตรจะทำให้ควอนตัมดอทเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงมากที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้ปริมาตรของสารตัวอย่างสูงกว่า 30.0 มิลลิลิตรจะมีโอกาสให้สารละลายกระเด็นขึ้นไปถึงแถบกระดาษด้านบนและทำให้แถบกระดาษเปียก และไม่สามารถตรวจวัดค่าการวาวแสงที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs บนแถบกระดาษด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ได้ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกปริมาตรของน้ำตัวอย่างที่ 30.0 มิลลิลิตรเพื่อใช้ศึกษาต่อไป

1.4 ปริมาตรของควอนตัมดอท

จากปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนู จะทำให้เกิดแก๊สอาร์ซีนซึ่งจะลอยแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs บนแถบกระดาศ A โดยผู้วิจัยทำการหยดควอนตัมดอทลงบนพื้นที่วงกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3.0 มิลลิเมตร ซึ่งพื้นที่ดังกล่าวจะอยู่ในตำแหน่งตรงกับช่องด้านบนของฝาขวดทำปฏิกิริยา เพื่อให้แก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นในขวดทำปฏิกิริยาลอยขึ้นมาผ่านแถบกระดาศ A ก่อนผ่านออกไปที่ช่องด้านบนของฝาขวดทำปฏิกิริยา

ในการศึกษาปริมาตรของควอนตัมดอท ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาที่ปริมาตร 2.0, 3.0 และ 4.0 ไมโครลิตร ที่ปริมาณกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม ปริมาณผงสังกะสี 2.0 กรัม สารตัวอย่างความเข้มข้น 50.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที ได้ผลการทดลองดังภาพประกอบ 21



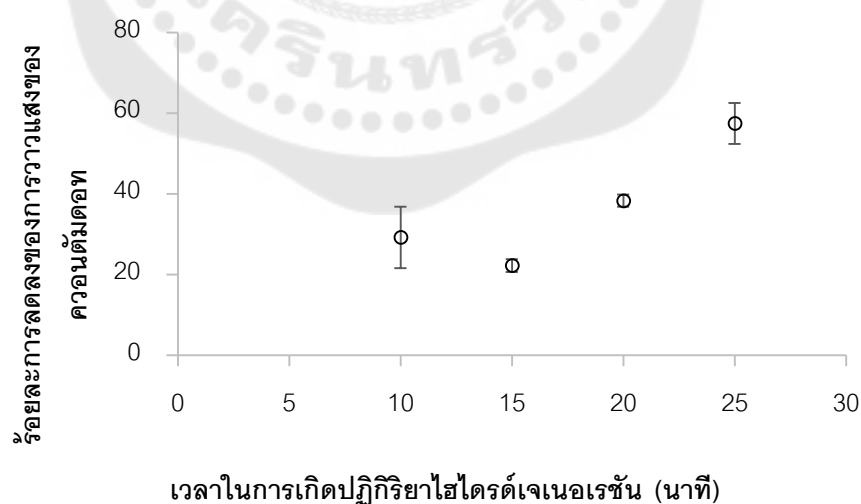
ภาพประกอบ 21 ผลของปริมาตรของควอนตัมดอทที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท

จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาตรของควอนตัมดอทเพิ่มขึ้นจาก 2.0 ไมโครลิตรเป็น 3.0 ไมโครลิตร จะให้ค่าร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทสูงขึ้น เนื่องจากปริมาตรของควอนตัมดอทที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์เปลี่ยนแปลงมากขึ้น ทำให้เกิดความแตกต่างของค่าการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายแบดจ์และสารละลายตัวอย่างได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น จะเห็นว่าที่ปริมาตรของควอนตัมดอท 3.0

ไมโครลิตร ให้ค่าร้อยละการลดลงของการวางแสงของควอนตัมดอทที่สูงที่สุด และให้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ค่อนข้างต่ำ อาจเนื่องมาจากมีปริมาตรควอนตัมดอทมากเพียงพอที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการวางแสงได้อย่างคงที่เมื่อทำการทดลองซ้ำ และที่ปริมาตรควอนตัมดอท 4.0 ไมโครลิตร จะเห็นได้ว่าให้ค่าสัญญาณต่ำกว่าและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสูงกว่าที่ 3.0 ไมโครลิตร อาจเนื่องมาจากปริมาตรของควอนตัมดอทที่มากเกินไปทำให้การเปลี่ยนแปลงค่าการวางแสงของควอนตัมดอทในแถบกระดาศแต่ละแผ่นไม่คงที่เมื่อทำการทดลองซ้ำ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกปริมาตรของควอนตัมดอทที่ 3.0 ไมโครลิตร เพื่อใช้ในการศึกษาปัจจัยต่อไปที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนู นั่นคือ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

1.5 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน

ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนูเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อค่าร้อยละการลดลงของการวางแสงของควอนตัมดอท ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาระยะเวลาที่น้อยที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาของสารหนูกับผงสังกะสีในสภาวะกรด ที่มีผลให้เกิดแก๊สอาร์ซีนในปริมาณที่มากเพียงพอ ส่งผลให้คุณสมบัติการวางแสงของควอนตัมดอทลดลงมากที่สุด โดยทำการศึกษาที่ 10, 15, 20 และ 25 นาที ได้ผลการศึกษาแสดงในภาพประกอบ 22



ภาพประกอบ 22 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวางแสงของควอนตัมดอท

จากภาพประกอบ 22 แสดงร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท พบว่า ร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโดเจเนชันเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อธิบายได้ว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ทำให้สารหนูทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีและกรดไฮโดรคลอริกได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดแก๊สอาร์ซีนที่แพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับควอนตัมดอทได้เพิ่มขึ้น ซึ่งเวลา 25 นาที จะมีผลให้ควอนตัมดอทมีการเปลี่ยนแปลงค่าการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด คือร้อยละ 57.44 ซึ่งขนาดสัญญาณที่ได้เพียงพอต่อการวิเคราะห์ และใช้เวลาในการวิเคราะห์ไม่นานเกินไป ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโดเจเนชันที่ 25 นาที เพื่อใช้ในการศึกษาต่อไป

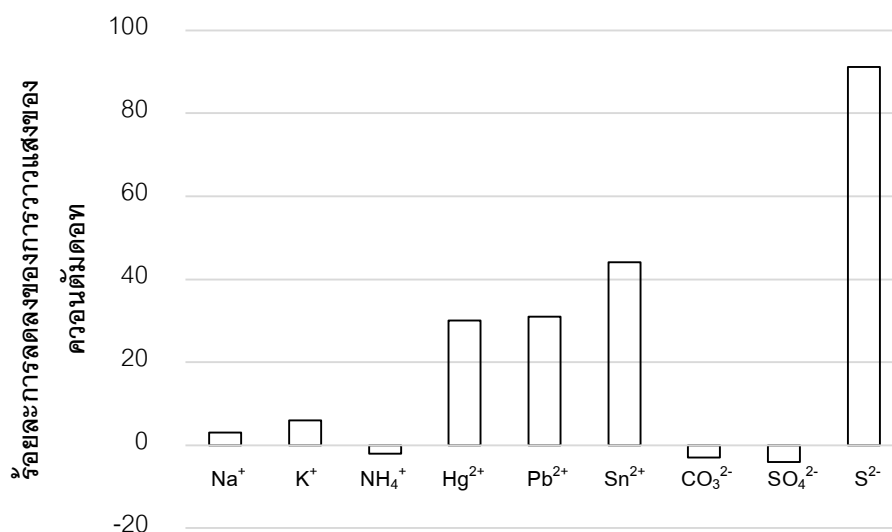
2. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น

เนื่องจากตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำที่นำมาวิเคราะห์ปริมาณสารหนู อาจมีไอออนอื่นๆ เป็นองค์ประกอบที่สามารถรบกวนการตรวจวัดสารหนู ดังนั้นในการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้น ผู้วิจัยทำการศึกษาชนิดของไอออนที่พบได้ทั่วไปในน้ำตัวอย่างจากเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และได้ทำการแบ่งชนิดของไอออนที่มีผลรบกวนออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

2.1 ไอออนหรือสารประกอบที่อยู่ในน้ำตามธรรมชาติ ได้แก่ Na^+ K^+ NH_4^+ CO_3^{2-} SO_4^{2-} และ S^{2-}

2.2 ไอออนหรือสารประกอบที่สามารถเกิดสารประกอบไฮไดรด์และเกิดเป็นไอระเหยได้ ได้แก่ Hg^{2+} Pb^{2+} และ Sn^{2+}

โดยผู้วิจัยเริ่มทำการศึกษามลรบกวนของไอออนแต่ละชนิด โดยทำการเติมสารละลายของไอออนรบกวนที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 100.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดทำปฏิกิริยาแล้วให้เกิดปฏิกิริยากับผงสังกะสีและกรดซัลฟามิกด้วยสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 1 จากการศึกษาได้ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบ 23



ภาพประกอบ 23 ผลของไอออนที่ศึกษาผลรบกวนการวิเคราะห์ที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอท

จะเห็นว่า ไอออนส่วนใหญ่ ได้แก่ Na⁺ K⁺ NH₄⁺ CO₃²⁻ และ SO₄²⁻ มีผลรบกวนการวิเคราะห์เพียงเล็กน้อย โดยทำให้การวาวแสงของควอนตัมดอทลดลงน้อยกว่าร้อยละ 5 ที่ความเข้มข้นของไอออนรบกวน 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสูงกว่าระดับที่พบในน้ำธรรมชาติ จะเห็นได้ว่าระบบการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นสามารถให้ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูเมื่อมีไอออนรบกวนที่ความเข้มข้นสูงได้ อย่างไรก็ตาม ไอออนรบกวน ได้แก่ Hg²⁺ Pb²⁺ Sn²⁺ และ S²⁻ ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถทำให้ค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทลดลงได้มากถึงร้อยละ 30.44, 30.94, 44.12 และ 91.10 ตามลำดับ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของไอออนแต่ละชนิดที่มีได้ในสารละลายที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทต่ำที่สุด พบว่าที่ความเข้มข้นของ Hg⁺, Pb²⁺, Sn²⁺ และ S²⁻ เท่ากับ 5.0, 10.0, 50.0 และ 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ สามารถให้ค่าร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมดอทต่ำสุดเท่ากับ 9.20, 6.28, 12.05 และ 38.03 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าไอออนเหล่านี้ยังคงส่งผลรบกวนการวิเคราะห์อยู่ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาวิธีการลดผลรบกวนของ Hg²⁺ Pb²⁺ Sn²⁺ และ S²⁻ โดยใช้แถบกระดาษ B ชุบด้วยสารละลายอิมมูโนเพื่อป้องกันผลรบกวนของไอออนดังกล่าว ผลการศึกษาเป็นดังนี้

2.3 วิธีป้องกันการรบกวนเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการตรวจวัดสารหนู

เนื่องจากตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำที่นำมาวิเคราะห์ปริมาณสารหนู อาจมีไอออนอื่นๆ เป็นองค์ประกอบที่สามารถรบกวนการตรวจวัดสารหนูด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นได้ ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาวิธีลดผลรบกวนของไอออนทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ ซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) เมอคิวรี (II) ไอออน (Hg^{2+}) เลด (II) ไอออน (Pb^{2+}) และสแตนนัส (II) ไอออน (Sn^{2+}) เนื่องจากไอออนทั้ง 4 ชนิดส่งผลการวิเคราะห์โดยทำให้ค่าการวาวแสงของควอนตัมดอทลดลงได้มาก ที่ความเข้มข้นของไอออนสูงกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร (ผลการศึกษาแสดงในหัวข้อที่ 2) โดยจากการศึกษาพบว่า สามารถลดผลรบกวนของไอออนทั้ง 4 ชนิดได้ดังนี้

1) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของซัลไฟด์ไอออน (S^{2-})

จากการศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า ซัลไฟด์ไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารละลายเลดอะซิเตต ($Pb(CH_3COO)_2$) ได้ดี และเกิดตะกอนสีดำของเลด (II) ซัลไฟด์ (PbS) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ



โดยผู้วิจัยทำการศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของซัลไฟด์ไอออนที่มีได้ในสารละลายและสามารถถูกจับด้วยอะซิเตตไอออน แล้วไม่แพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับควอนตัมดอทบนแถบกระดาษ A และไม่ทำให้ค่าสัญญาณที่ได้ต่างจากค่าสัญญาณของสารละลายแบลนด์มากกว่า $\pm 3SD$ หรือขีดจำกัดความอดทน (tolerant limit) โดยทำการเคลือบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายเลดอะซิเตต ($Pb(CH_3COO)_2$) อิมัตว์ เพื่อดักจับ S^{2-} ในสารละลาย พบว่า เมื่อทำการชุบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมัตว์ของ $Pb(CH_3COO)_2$ จำนวน 1 ครั้ง ขีดจำกัดความอดทนของ S^{2-} อยู่ที่ความเข้มข้น 2.5 มิลลิกรัมต่อลิตร และเมื่อทำการชุบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมัตว์ของ $Pb(CH_3COO)_2$ จำนวน 2 ครั้ง ขีดจำกัดความอดทนของ S^{2-} อยู่ที่ความเข้มข้น 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร

2) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของเมอคิวรี (II) ไอออน (Hg^{2+})

ผู้วิจัยเริ่มทดลองโดยทำการเคลือบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมัตว์ของ โซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) แล้วเติมสารละลายของเมอคิวรี (II) ไอออนเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดทำปฏิกิริยา แล้วให้ทำปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันกับผงสังกะสีและกรดไฮโดรคลอริก ตาม

สภาวะที่ได้จากข้อ 1.1 ถึง 1.5 พบว่าแถบกระดาษ B สามารถจับ Hg^{2+} เกิดตะกอนสีน้ำตาลดำของเมอคิวรีซัลไฟด์ ดังสมการ



อย่างไรก็ตาม เนื่องจากซัลไฟด์ไอออนที่เคลือบบนแถบกระดาษ B เพื่อดักจับเมอคิวรีไอออนสามารถระเหยเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ง่าย และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการวาวแสงของควอนตัมดอท ดังนั้น ผู้วิจัยจึงใช้วิธีการเติม Na_2S ลงในสารละลายของ Hg^{2+} เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเมอคิวรี จากนั้นทำการชุบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายเลดอะซิเตต ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) อิมัตว แล้วทำปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน โดยทำการศึกษาความเข้มข้นต่ำสุดของ Na_2S ที่ไม่ทำให้ควอนตัมดอทมีการวาวแสงที่ลดลงเนื่องมาจากการระเหยของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ไปยังควอนตัมดอท จากการศึกษา พบว่า ความเข้มข้นต่ำสุดของ Na_2S ที่มีได้ในสารละลาย คือ 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งนำไปใช้ในการศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของ Hg^{2+} ที่มีได้ในระบบและไม่ทำให้ค่าสัญญาณที่ได้ต่างจากค่าสัญญาณของสารละลายแปลงค์มากกว่า $\pm 3\text{SD}$ หรือขีดจำกัดความอดทน (tolerant limit) พบว่า เมื่อทำการชุบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมัตวของ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ จำนวน 2 ครั้ง ขีดจำกัดความอดทนของ Hg^{2+} อยู่ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร

3) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของเลด (II) ไอออน (Pb^{2+})

ผู้วิจัยเริ่มทดลองโดยทำการเคลือบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมัตวของโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) แล้วเติมสารละลายของเลด (II) ไอออนเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดทำปฏิกิริยา แล้วให้ทำปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันกับผงสังกะสีและกรดไฮโดรคลอริก ตามสภาวะที่ได้จากข้อ 1.1 ถึง 1.5 พบว่าแถบกระดาษ B สามารถจับ Pb^{2+} เกิดตะกอนสีน้ำตาลดำของเมอคิวรีซัลไฟด์ ดังสมการ



อย่างไรก็ตาม เนื่องจากซัลไฟด์ไอออนที่เคลือบบนแถบกระดาษ B เพื่อดักจับเลด (II) ไอออนสามารถระเหยเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ง่าย และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการวาวแสงของควอนตัมดอท ดังนั้น ผู้วิจัยจึงใช้วิธีการเติม Na_2S ลงในสารละลายของ Pb^{2+} เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเลด จากนั้นทำการชุบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายเลดอะซิเตต ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) อิมัตว แล้วทำปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชัน โดยทำการศึกษาความเข้มข้นต่ำสุดของ Na_2S ที่ไม่ทำให้ควอนตัมดอทมีการวาวแสงที่ลดลงเนื่องมาจากการระเหยของแก๊ส

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ไปยังควอนตัมดอท จากการศึกษ พบว่า ความเข้มข้นต่ำสุดของ Na_2S ที่มีได้ในสารละลาย คือ 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งนำไปใช้ในการศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของ Pb^{2+} ที่มีได้ในระบบและไม่ทำให้ค่าสัญญาณที่ได้ต่างจากค่าสัญญาณของสารละลายแบบลงค์มากกว่า $\pm 3\text{SD}$ หรือขีดจำกัดความอดทน (tolerant limit) พบว่า เมื่อทำการชุบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมมัลชันของ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ขีดจำกัดความอดทนของ Pb^{2+} อยู่ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร

4) การศึกษาวิธีลดผลรบกวนการวิเคราะห์ของสแตนนัส (II) ไอออน (Sn^{2+})

ผู้วิจัยเริ่มทดลองโดยทำการเคลือบแถบกระดาษ B ด้วยสารละลายอิมมัลชันของเมอร์คิวรีคลอไรด์ (HgCl_2) แล้วเติมสารละลายของสแตนนัสไอออนเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในขวดทำปฏิกิริยา แล้วให้ทำปฏิกิริยาไฮโดรต์เจเนอเรชันกับผงสังกะสีและกรดไฮโดรคลอริก ตามสภาวะที่ได้จากข้อ 1.1 ถึง 1.5 พบว่าแถบกระดาษ B สามารถจับ Sn^{2+} เกิดตะกอนสีน้ำตาลดำของสแตนนัสคลอไรด์ ดังสมการ



โดยผู้วิจัยทำการศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของสแตนนัสไอออนที่มีได้ในสารละลาย และสามารถถูกดักจับได้ด้วยเมอร์คิวรีคลอไรด์บนแถบกระดาษ B โดยที่สารประกอบไฮโดรต์ของสแตนนัสไม่ส่งผลให้เกิดการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอท โดยทำการเคลือบแถบกระดาษ พบว่า ความเข้มข้นสูงสุดของ Sn^{2+} ที่มีได้ในระบบ คือ 200 มิลลิกรัมต่อลิตร

จากการศึกษาวิธีการลดผลรบกวนของไอออน S^{2-} , Hg^{2+} , Pb^{2+} และ Sn^{2+} โดยการใช้แถบกระดาษ B ที่ชุบสารละลายอิมมัลชัน และการเติมสารละลายเพื่อตกตะกอนไอออน เพื่อศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของไอออนแต่ละชนิดที่มีได้ในสารละลายมาตรฐาน ได้ผลการศึกษาดังตาราง 3

ตาราง 3 ศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของไอออน S^{2-} , Hg^{2+} , Pb^{2+} และ Sn^{2+} ที่มีได้ในสารละลาย (tolerant limit)

ชนิดของ ไอออน	ระดับที่พบในน้ำ ธรรมชาติ (mg/L)	ความเข้มข้นสูงสุดที่มีได้ในสารละลาย (tolerant limit) (mg/L)		
		สารละลายอิมิตัว เคลือบแถบ B		
		ไม่มีแถบกระดาศ B	มีแถบกระดาศ B	
S^{2-}	0.50**	$Pb(CH_3COO)_2$	1.0	2.5
Hg^{2+} *	0.05***	$Pb(CH_3COO)_2$	5.0	50.0
Pb^{2+} *	0.02****	$Pb(CH_3COO)_2$	10.0	50.0
Sn^{2+}	0.015*****	$HgCl_2$	50.0	200.0

*ทำการเติมสารละลายโซเดียมซัลไฟด์อิมิตัวเพื่อตกตะกอนก่อน

ที่มา: **World Health Organization. (2003). Hydrogen Sulfide in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. https://www.who.int/water_sanitation_health/waterquality/guidelines/chemicals/hydrogensulfide.pdf

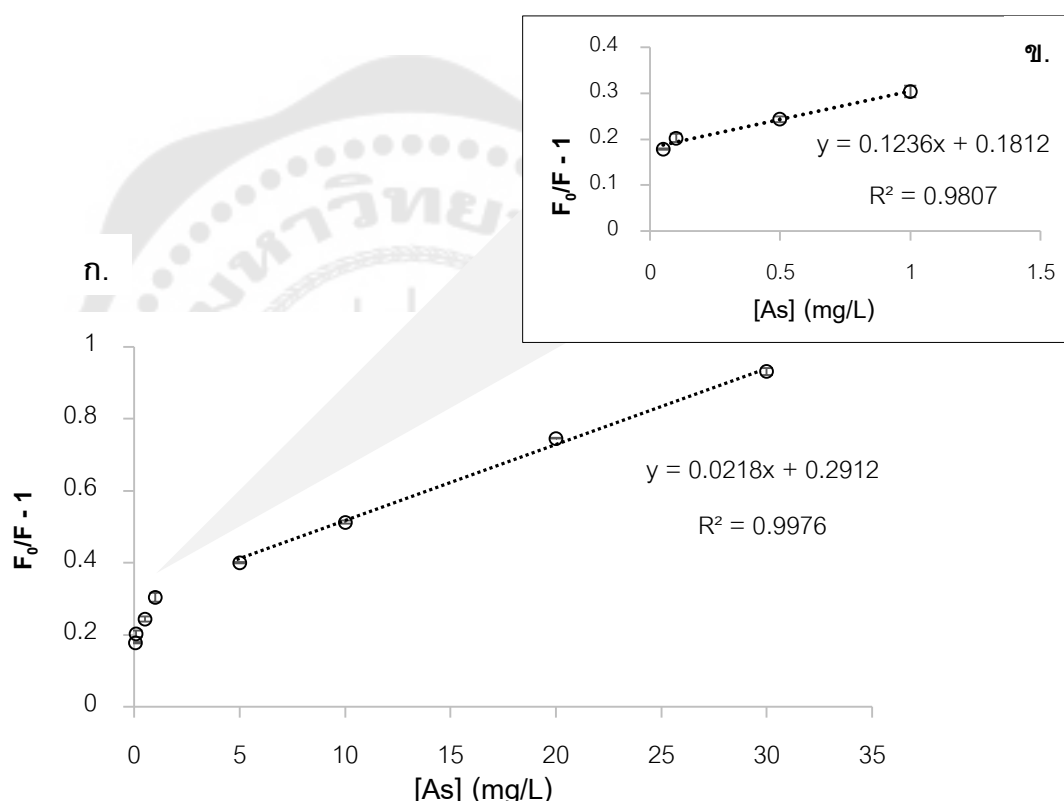
***Julia L. Barringer, Zoltan Szabo, & Reilly, P. A. (2013). Occurrence and Mobility of Mercury in Groundwater.

****Grzegorz Lisak, Filip Ciepiela, Johan Bobacka, Tomasz Sokalski, Leo Harju, & Lewenstam, A. (2012). Determination of Lead(II) in Groundwater Using Solid - State Lead(II) Selective Electrodes by Tuned Galvanostatic Polarization. Electroanalysis, 25(1), 123-131.

*****Metrohm. (2000). Determination of lead and tin by anodic stripping voltammetry. file:///C:/Users/DELL/Desktop/Premium/Thesis/References/Chapter2/54. Tin.pdf

3. ศึกษาประสิทธิภาพของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

จากสมภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารหนูโดยชุดทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่ได้จากการทดลองข้อ 1 และ 2 ผู้วิจัยได้ทำการทดลองและสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างการวาวแสงที่ลดลงของ MSA-CdTe QDs และความเข้มข้นของสารหนู และทำการศึกษาประสิทธิภาพของชุดทดสอบ กราฟมาตรฐานของสารหนูแสดงดังภาพประกอบ 24



ภาพประกอบ 24 กราฟมาตรฐานของสารหนู (ก) ช่วงความเข้มข้น 1.00 ถึง 30.0 มิลลิกรัมต่อลิตร
(ข) ช่วงความเข้มข้น 0.01 ถึง 1.00 มิลลิกรัมต่อลิตร

3.1 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (Limit of detection, LOD)

การหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (LOD) เป็นอีกตัวแปรที่มีความสำคัญในกระบวนการวิเคราะห์ จากผลการศึกษาหาประสิทธิภาพของระบบที่ทดลอง โดยทำการวัดสัญญาณของสารละลาย blank จำนวน 5 ครั้ง เพื่อนำไปหาค่าของขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD, 3SD/m) พบว่าให้ค่า LOD เท่ากับ 0.0217 มิลลิกรัมต่อลิตร จะเห็นได้ว่าวิธีการวิเคราะห์ที่

พัฒนาขึ้นสามารถตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าระดับ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตรได้ ซึ่งเป็นปริมาณสารหนูที่ยอมให้มีได้ในน้ำอุปโภคตามที่องค์การอนามัยโลกกำหนด ดังนั้น แสดงว่าชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพในการระบุความปลอดภัยของน้ำที่จะนำมาใช้งานตามมาตรฐานขององค์การอนามัยโลก

3.2 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (Limit of quantitation, LOQ)

จากสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาไฮไดรด์เจเนอเรชัน นำมาสร้างกราฟมาตรฐานของสารหนู และทำการคำนวณหาค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ สามารถรายงานค่าได้ (LOQ, 10SD/m) พบว่าให้ค่า LOQ จากการคำนวณเท่ากับ 0.0724 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่จากกราฟมาตรฐานจะเห็นได้ว่าขีดจำกัดต่ำสุดของความเข้มข้นของสารหนูอยู่ในช่วงความเป็นเส้นตรง คือ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้น LOQ ที่ได้จากกราฟมาตรฐานของสารหนูจะอยู่ที่ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นความเข้มข้นสูงสุดของสารหนูที่องค์การอนามัยโลกกำหนดให้มีได้ในน้ำเพื่อการอุปโภค

3.3 ความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (Precision, %RSD)

การศึกษาความเที่ยงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น เป็นการศึกษาความคลาดเคลื่อนอันเนื่องมาจากการวิเคราะห์ ขั้นตอนการวิเคราะห์ ตลอดจนเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองว่ามีความเที่ยงตรงเพียงใด ในการทดลองนี้ศึกษาความเที่ยงของการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานสารหนูความเข้มข้น 0.50 และ 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ามีค่า %RSD เท่ากับ 4.606 และ 1.363 ตามลำดับ

ผลการเปรียบเทียบช่วงการใช้งาน (Working range) ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD) ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่วิเคราะห์ปริมาณได้ (LOQ) และความเที่ยงของวิธีการวิเคราะห์ (Precision, %RSD) ของระบบที่พัฒนาขึ้น และชุดทดสอบอื่น และเทคนิคมาตรฐานแสดงดังตาราง 4

ตาราง 4 ประสิทธิภาพของระบบที่พัฒนาขึ้น เปรียบเทียบกับชุดทดสอบอื่น และเทคนิคมาตรฐาน

คุณลักษณะ	LC-ICP-MS	UV-Vis	Gutzeit	CdS QDs	ชุดทดสอบที่พัฒนาขึ้น
ช่วงการใช้งาน (Working range), mg/l	0.01 - 40	1.20 – 10.50	0.05 – 0.5	0.08 – 1.00	0.05 – 1.00 1.00 – 30.0
ค่าต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD, 3SD/m), mg/l	0.006	0.009	0.01	0.02	0.0217
ค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ (LOQ, 10SD/m), mg/l	0.021	0.25	-	0.07	0.0724
ความเที่ยงของวิธี วิเคราะห์ (%RSD)	4.9 (n=6)	0.6 (0.004 mg/l)	-	1.2 (0.5 mg/l, n=7)	4.6070 (0.5 mg/l, n=5) 1.3631 (15.0 mg/l, n=5)
เวลาในการวิเคราะห์, นาที	45.0	35.0	30.0	20.0	25.0
แหล่งที่มา	Zmozinski; et al. (2015)	Pasha, & Narayana. (2008)	Kinniburgh, & Kosmus (2002)	Butwong; et al (2012)	

จากตาราง 4 จะเห็นว่ามีประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้นที่กว้าง มีขีดจำกัดการตรวจวัดและขีดจำกัดการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูที่ความเข้มข้นต่ำ และระบบมีความเที่ยงในการวิเคราะห์สูง และใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่าวิธีอื่น คือ 25 นาที จึงอาจสรุปได้ว่า วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำใกล้เคียงกับเทคนิคมาตรฐานและชุดทดสอบแบบอื่น แต่ใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยกว่า

3.4 ร้อยละการคืนกลับ (%Recovery)

จากการประยุกต์ใช้วิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำผิวดินที่เก็บมาจากบ่อขุดที่เคยเป็นเหมืองแร่ดีบุกมาก่อน ในอำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช พบว่า ปริมาณสารหนูอยู่ในช่วง 0.39 ถึง 0.60 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นทำการเติมสารละลายมาตรฐานสารหนูที่ความเข้มข้น 1.0 และ 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในน้ำตัวอย่างเพื่อศึกษาร้อยละการคืนกลับ (%Recovery) ของวิธีวิเคราะห์ ผลการศึกษาแสดงดังตาราง 5

ตาราง 5 ปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำผิวดินที่ได้จากวิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้น

ตัวอย่าง	ตัวอย่างเริ่มต้น	เติม 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตร		เติม 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตร	
		ที่วิเคราะห์ได้	%Recovery	ที่วิเคราะห์ได้	%Recovery
1	0.442	1.419 ± 0.068	94.69	15.266 ± 0.032	98.83
2	0.511	1.472 ± 0.023	93.39	15.465 ± 0.008	99.69
3	0.393	1.353 ± 0.023	92.79	15.185 ± 0.006	98.62
4	0.540	1.591 ± 0.061	102.59	15.626 ± 0.008	100.57
5	0.604	1.551 ± 0.090	92.56	15.284 ± 0.014	97.87

จากการศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับโดยการเติมสารละลายมาตรฐานของสารหนูที่ความเข้มข้น 1.0 และ 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ลงในตัวอย่างน้ำผิวดินทั้ง 5 ตัวอย่าง จากนั้นนำตัวอย่างมาวิเคราะห์โดยใช้วิธีทดสอบปริมาณสารหนูที่พัฒนาขึ้น ผลการทดลองพบว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมีค่าร้อยละของการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 92.56 ถึง 102.59 และ 97.87 ถึง 100.57

เมื่อทำการเติมสารละลายมาตรฐานของสารหนูที่ความเข้มข้น 1.0 และ 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในตัวอย่างน้ำ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าช่วงร้อยละการคืนกลับที่ได้จากวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แสดงว่าวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้นมีความถูกต้อง สามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างในธรรมชาติได้

3.5 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range)

ในการศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงของชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 1 และ 2 และทำการคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างช่วงความเข้มข้นของสารหนูกับการวางแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของ MSA-CdTe QDs เพื่อนำมาสร้างสมการเส้นตรงของสารหนู เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณสารหนูสำหรับน้ำตัวอย่าง เนื่องจากปริมาณสารหนูที่องค์การอนามัยกำหนดให้มีได้ในน้ำเพื่อการอุปโภค ต้องไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือ 50.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ดังนั้น จึงต้องทำการสร้างกราฟมาตรฐานให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้ในช่วงความเข้มข้นต่ำระดับ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตรหรือต่ำกว่า กราฟมาตรฐานของสารหนูแสดงดังภาพประกอบ 24 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นของสารหนูมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับค่าการวางแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนแปลงของควอนตัมดอท โดยในช่วงความเข้มข้นของสารหนู 0.05 ถึง 1.00 มิลลิกรัมต่อลิตร มีสมการเส้นตรง $y = 0.1236x + 0.1812$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ $R^2 = 0.9807$ และในช่วงความเข้มข้นของสารหนู 1.00 ถึง 30.0 มิลลิกรัมต่อลิตร การเปลี่ยนแปลงการวางแสงของควอนตัมดอทมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของสารหนู โดยมีสมการเส้นตรง $y = 0.0218x + 0.2912$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ $R^2 = 0.9976$

3.6 เปรียบเทียบความถูกต้องในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูสำหรับน้ำตัวอย่างของวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายกับเทคนิค ICP-OES

ในการตรวจสอบความถูกต้องของวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูที่พัฒนาขึ้นสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากวิธีที่พัฒนาขึ้นกับผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคมาตรฐานที่มีความแม่นยำและความเที่ยงสูง โดยผู้วิจัยได้เลือกเปรียบเทียบความถูกต้องของวิธีทดสอบกับเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES เนื่องจากเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณของของโลหะหนัก เนื่องจากมีขีดจำกัดการตรวจวัดค่อนข้างต่ำ และสามารถวิเคราะห์ปริมาณของธาตุหลายชนิดในเวลาเดียวกัน โดยผู้วิจัยทำการประยุกต์ใช้วิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำผิวดินจาก

อำเภอรัตนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช และเปรียบเทียบปริมาณของสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้น และปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES โดยใช้วิธีทางสถิติ Independent Sample t-test ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ได้ผลการทดลองแสดงดังตาราง 6

ตาราง 6 เปรียบเทียบปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วยวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น และปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES โดยใช้วิธีทางสถิติ Independent Sample t-test

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสารหนู (มิลลิกรัมต่อลิตร)		t	P
	วิธีทดสอบแบบฐานกระดาษ	ICP-OES		
1	0.442 ± 0.032	0.044 ± 0.010	8.36	0.004
2	0.511 ± 0.007	0.042 ± 0.004		
3	0.326 ± 0.006	0.035 ± 0.012		
4	0.540 ± 0.007	0.063 ± 0.001		
5	0.604 ± 0.014	0.067 ± 0.001		

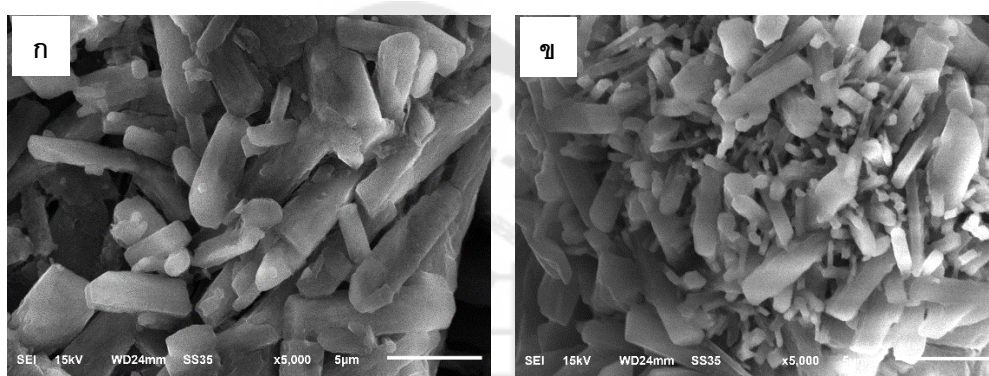
*p < 0.05

จากตาราง 6 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น และปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES พบว่า ปริมาณสารหนูที่ได้จากทั้งสองวิธี มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 0.05 โดยจะเห็นได้ว่าปริมาณสารหนูที่ได้จากวิธีทดสอบที่พัฒนาขึ้นมีค่าสูงกว่าปริมาณสารหนูที่ได้จากเทคนิคมาตรฐาน ICP-OES อาจเนื่องมาจากไอออนรบกวนบางชนิดที่ได้ทำการศึกษาผลรบกวนในสารมาตรฐานสารหนูแล้วพบว่าไม่มีผลรบกวน อาจส่งผลรบกวนในตัวอย่างน้ำจากธรรมชาติ ทำให้ค่าที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีค่าแตกต่างกัน

4. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างควอนตัมดอทและแก๊สอาร์ซีน

4.1 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของ MSA-CdTe QDs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ในการศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยทำการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของ MSA-CdTe QDs บนแถบกระดาษ A ก่อนและหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโดเจเนชันของสารหนู ผลการศึกษาแสดงดังภาพประกอบ 25

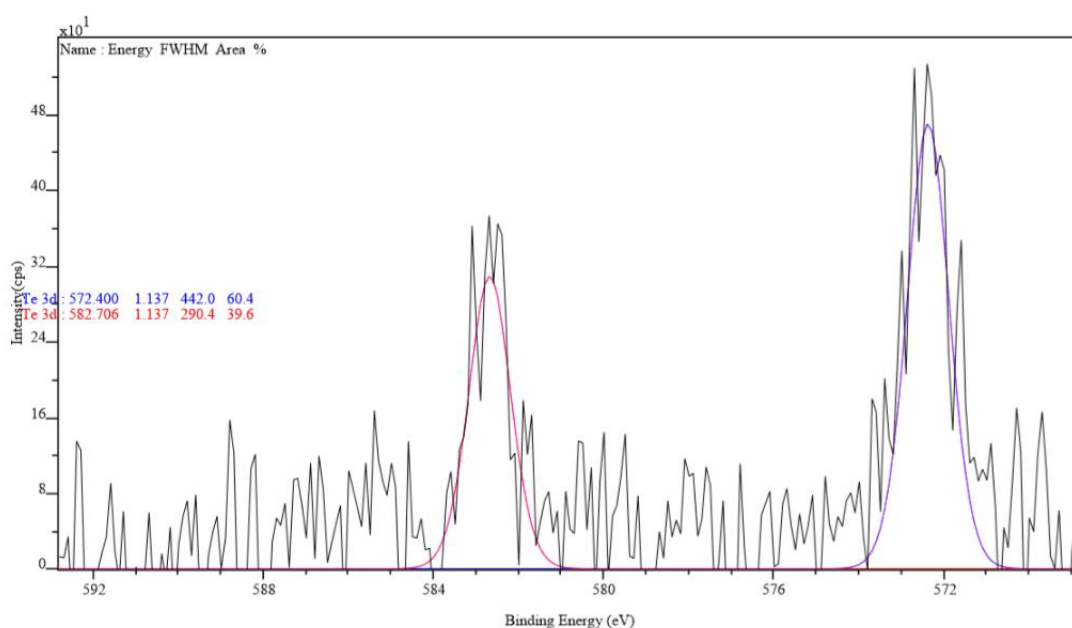


ภาพประกอบ 25 ภาพโครงสร้างระดับพื้นผิวของ MSA-CdTe QDs ที่ได้จากการส่องกล้อง SEM (ก) ก่อนเกิดปฏิกิริยา (ข) หลังเกิดปฏิกิริยากับสารมาตรฐานของสารหนู

จากภาพประกอบ 25 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของ MSA-CdTe QDs ที่ได้จากการส่อง SEM ก่อนและหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรโดเจเนชันของสารหนูมีรูปร่างและขนาดของผลึกอนุภาคควอนตัมดอทที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยก่อนเกิดปฏิกิริยา ผลึกของอนุภาคควอนตัมดอทมีรูปร่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยมที่ชัดเจนและมีขนาดใหญ่ เมื่อ MSA-CdTe QDs ทำปฏิกิริยากับสารหนูแล้วขนาดผลึกของอนุภาคควอนตัมดอทจะเล็กลง และความยาวสั้นลง อาจสรุปได้ว่า ด้วยลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนไปของผลึกควอนตัมดอท จึงอาจส่งผลต่อคุณสมบัติในการรวบรวมแสงที่ลดลงได้

4.1.2 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของ MSA-CdTe QDs ด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)

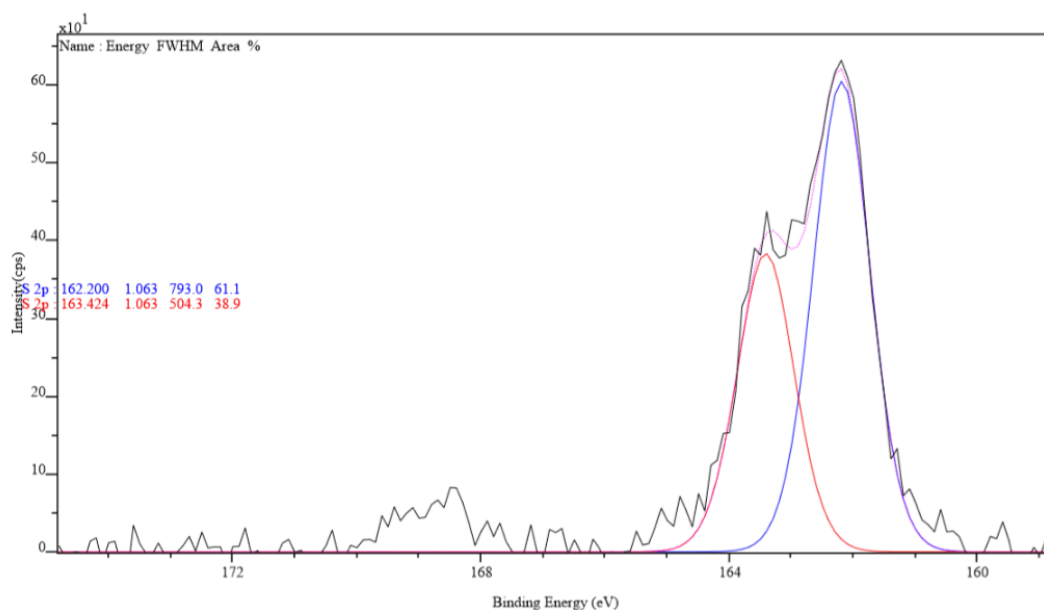
ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MSA-CdTe QDs กับ AsH_3 ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) จากผลการศึกษการสังเคราะห์ CdTe QDs พบว่าสัญญาณของ tellurium ปรากฏที่ค่า binding energy (B.E.) ของอิเล็กตรอนที่ 3d orbital เท่ากับ 572.400 eV และ 582.706 eV ดังแสดงในภาพประกอบ 26 ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง XPS ของเทลลูเรียม (Biesinger, 2018c) พบว่าสอดคล้องกับค่าสัญญาณของ CdTe ที่ค่า B.E. 572.6 eV ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดพันธะระหว่าง Te กับ Cd ในอนุภาคของควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้



ภาพประกอบ 26 ค่า binding energy ของ tellurium จาก MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS

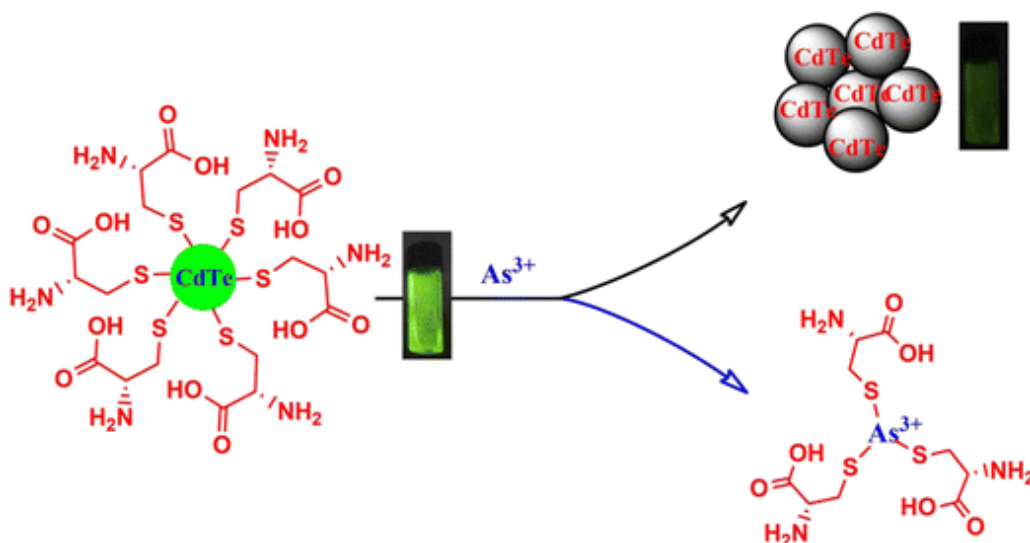
นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการติดตามสัญญาณค่า B.E. ของ sulfur ซึ่งจากฐานข้อมูลอ้างอิง XPS ของ sulfur (Biesinger, 2018b) แสดงค่า B.E. ของ S^0 ที่ 163.9 eV ในขณะที่ค่าสัญญาณของ sulfur จากผลิตภัณฑ์การสังเคราะห์ MSA-CdTe@QDs ให้ค่าสัญญาณ B.E. ของ 2p orbital สำหรับ S 162.200 eV และ 163.424 eV (ภาพประกอบ 27) ซึ่งมีค่าน้อยกว่า ค่า B.E. ของ S^0 แสดงว่ามีการสร้างพันธะขึ้นระหว่าง sulfur กับธาตุที่มีค่า electronegativity (EN) ต่ำ ทั้งนี้ทั้ง Cd

และ Te ต่างก็มีค่า EN ที่ต่ำกว่า S ดังนั้น แสดงว่ามีการสร้างพันธะขึ้นระหว่าง CdTe core กับหมู่ thiol ของ mercaptosuccinic acid โดยการแยกสัญญาณของ S เป็น 2 พีค ก็มีความสอดคล้องกับฐานข้อมูลอ้างอิงว่าเกิดจากสัญญาณของ 2p_{3/2} กับ 2p_{1/2} โดยแสดงค่าความแตกต่างของ B.E. ที่ประมาณ 1.18 eV และค่า area ratio ที่ประมาณ 2:1



ภาพประกอบ 27 ค่า binding energy ของ sulfur จาก MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS

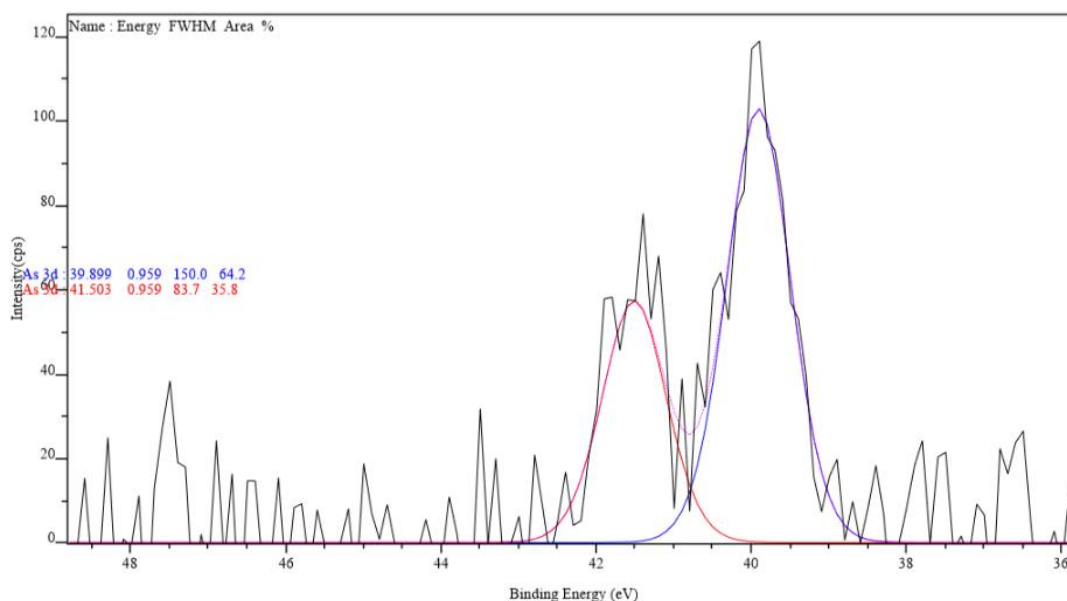
จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ โดย Vaishnav และคณะ (Vaishnav et al., 2017) ได้เสนอกลไกการเกิด fluorescent quenching ของ cysteine (Cys) capped CdTe QDs ด้วยแก๊สอาร์ซีน (AsH₃) โดยเกิดการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง AsH₃ กับหมู่ thiol ของ cysteine ดังแสดงในภาพประกอบ 28 อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบสัญญาณค่า B.E. ของ S จาก MSA-CdTe QDs ก่อนและหลังการผ่านแก๊ส AsH₃ เข้าสู่สารละลาย MSA-CdTe QDs พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่า B.E. ดังนั้นเป็นไปได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง AsH₃ กับ MSA-CdTe QDs จะแตกต่างจากที่เคยรายงานไว้ในกรณีของ Cys-CdTe QDs



ภาพประกอบ 28 กลไกการเกิด fluorescent quenching ของ cysteine capped CdTe@QDs ด้วยแก๊สอาร์ซีน (AsH_3)

ที่มา: Vaishnav, S. K., Korram, J., Pradhan, P., Chandraker, K., Nagwanshi, R., Ghosh, K. K., & Satnami, M. L. (2017). Green Luminescent CdTe Quantum Dot Based Fluorescence Nano-Sensor for Sensitive Detection of Arsenic (III). *Journal of fluorescence*, 27(3), 781-789.

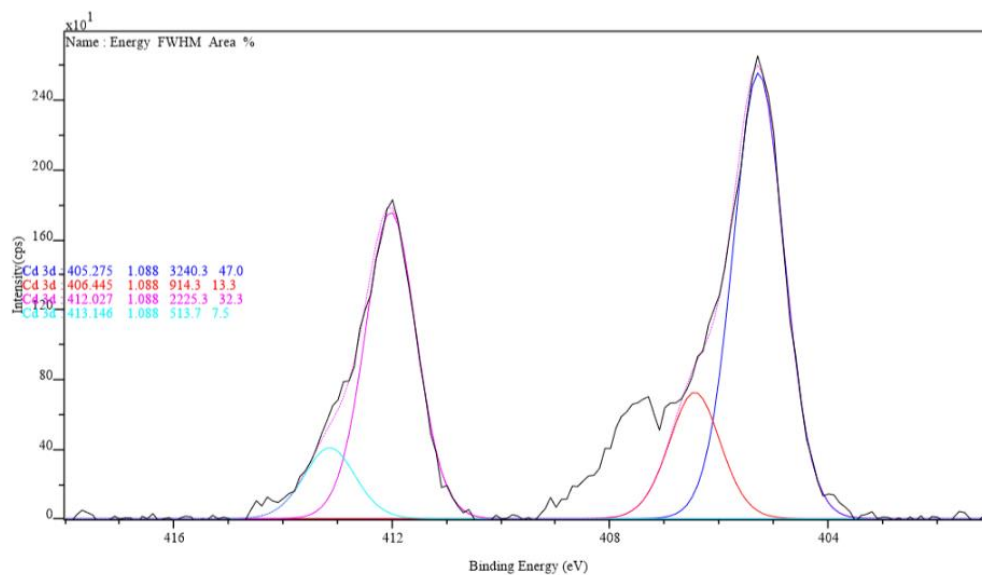
ทั้งนี้ พบสัญญาณของ arsenic ในการตรวจวัด MSA-CdTe QDs ที่มีการผ่านแก๊ส AsH_3 ดังแสดงในภาพประกอบ 29 แสดงว่า MSA-CdTe QDs สามารถจับกับ arsenic จากแก๊ส AsH_3 ได้ โดยสัญญาณค่า B.E. ที่ 39.899 eV และ 41.503 eV โดยเมื่อเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง XPS ของ arsenic (Biesinger, 2018a) พบว่าค่าจากการทดลองต่ำกว่าสัญญาณค่า B.E. จากอิเล็กทรอนิกส์ที่ 3d orbital ของ As^0 และ As^{3+} (As_2O_3) ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่า arsenic มีการเกิดปฏิกิริยาและสร้างพันธะกับธาตุที่มีค่า EN ที่ต่ำกว่าตัว arsenic เอง โดยค่า EN ของ sulfur มีค่าเท่ากับ 2.58 ซึ่งสูงกว่าค่า EN ของ arsenic (2.18) ดังนั้น arsenic จึงไม่น่าจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ thiol ของ mercaptosuccinic acid



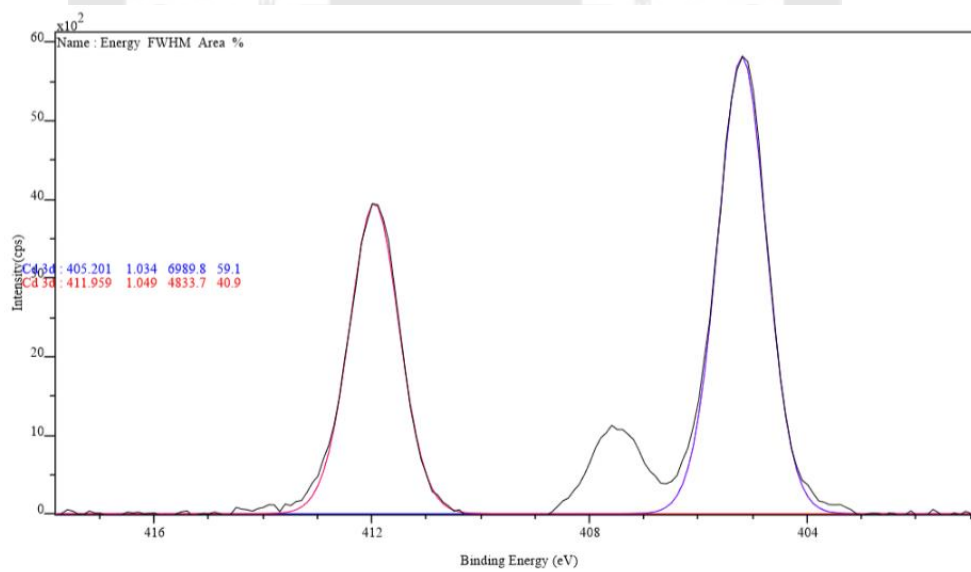
ภาพประกอบ 29 ค่า binding energy ของ arsenic ที่ทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาสัญญาณค่า B.E. ของ cadmium พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงระหว่างก่อนและหลังการผ่านแก๊ส AsH_3 ไปยังสารละลาย MSA-CdTe QDs ดังแสดงในภาพประกอบ 30ก-ข โดยทั้ง 2 กรณีสอดคล้องสัญญาณหลักของค่า B.E. ที่ประมาณ 405.2 eV และ 412.0 eV ซึ่งเป็นสัญญาณของ $3d_{5/2}$ และ $3d_{3/2}$ จาก CdTe ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูลอ้างอิง (Biesinger, 2019) ที่น่าสนใจคือการปรากฏสัญญาณค่า B.E. ที่ 406.445 eV และ 413.146 eV ในกรณีของ MSA-CdTe QDs ที่ไม่มีการผ่านแก๊ส AsH_3 เข้าไป (ภาพประกอบ 30ก) แต่สัญญาณทั้ง 2 นี้จะหายไปหลังจากผ่านแก๊ส AsH_3 เข้าไป (ภาพประกอบ 30ข) ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่า AsH_3 เกิดปฏิกิริยากับ Cd ที่บริเวณ core structure ของ CdTe QDs ไม่ใช่การเกิดปฏิกิริยาที่หมู่ thiol ของ capping ligand ของ MSA-CdTe QDs ดังแสดงในภาพประกอบ 31 โดยการที่สัญญาณค่า B.E. ที่ 406.445 eV และ 413.146 eV ของ Cd หายไปหลังจากการผ่านแก๊ส AsH_3 ไปยัง MSA-CdTe QDs เป็นไปได้ว่ายังมีไฮโดรเจนอะตอมเชื่อมต่อกับอะตอมของ arsenic ในขณะที่เกิดพันธะกับ Cd ที่อยู่บริเวณพื้นผิวของส่วน core structure ส่งผลให้ค่า B.E. ที่ 406.445 eV และ 413.146 eV ของ Cd มีค่าลดลงหลังการเกิดปฏิกิริยากับแก๊ส AsH_3 และทำให้ area ratio ของ B.E. ที่ 405.2 eV และ 412.0 eV มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของ MSA-CdTe QDs มีแนวโน้มเกิดจากกระบวนการ electron transfer จาก QDs ไปยังแก๊ส AsH_3

(ก) ทำการวิเคราะห์ก่อนผ่านแก๊ส AsH_3

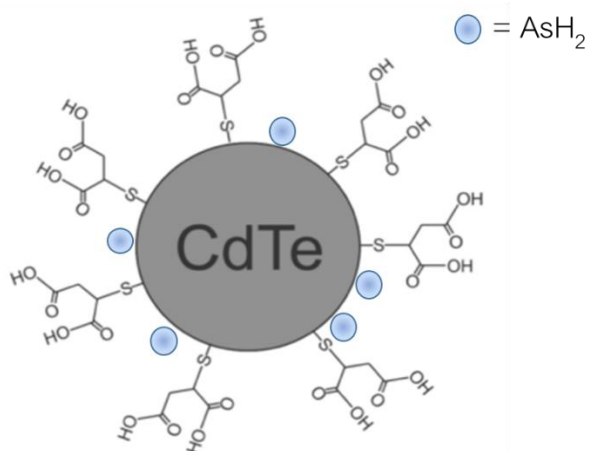


(ข) ทำการวิเคราะห์หลังผ่านแก๊ส AsH_3



ภาพประกอบ 30 ค่า binding energy ของ cadmium จาก MSA-CdTe QDs ด้วยเทคนิค XPS(ก)

ทำการวิเคราะห์ก่อนผ่านแก๊ส AsH_3 (ข) ทำการวิเคราะห์หลังผ่านแก๊ส AsH_3



ภาพประกอบ 31 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง AsH_3 กับ MSA-CdTe QDs

จากการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MSA-CdTe QDs และแก๊ส AsH_3 สรุปได้ว่าสารหนูที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันด้วยผงสังกะสีในสภาวะกรด ลอยแพร่ขึ้นไปสร้างพันธะกับแคดเทียมที่แกนของ MSA-CdTe QDs ซึ่งเป็นสาเหตุให้ MSA-CdTe QDs มีการวาวแสงลดลง (fluorescent quenching)

บทที่ 5

สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณของสารหนูในน้ำด้วยชุดทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่าย และผู้วิจัยได้ศึกษาการประยุกต์ใช้วิธีการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ

ชุดทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น ประกอบด้วยขวดทำปฏิกิริยาทรงกระบอกพร้อมฝาปิด แถบกระดาษ A สำหรับหยดสารละลายควอนตัมดอท และแถบกระดาษ B สำหรับซบสารละลายอิมัลชันเพื่อลดสารรบกวน สารตรวจวัดที่ใช้ คือ แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซิก ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ใช้เวลาในการสังเคราะห์เพียง 45 นาที ใช้รีเอเจนต์ปริมาณน้อย แต่ให้ค่าการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความไวสูง สามารถใช้เป็นสารตรวจวัดปริมาณสารหนูในน้ำได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาไฮไดรด์เจเนอเรชันของสารหนู ซึ่งใช้เวลาในการตรวจวัดเพียง 25 นาที ทำให้ได้ชุดทดสอบสารหนูที่ใช้งานง่าย ราคาประหยัด และใช้สารตรวจวัดในปริมาณน้อย ซึ่งจากการใช้อนุภาค MSA-CdTe QDs ซึ่งเป็นอนุภาคนาโนในการตรวจวัดทำให้สามารถวิเคราะห์ในระดับความเข้มข้นต่ำได้ถึงระดับ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนสารหนูให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีน แล้วลอยแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs บนแถบกระดาษ ทำให้สามารถลดปริมาณของ MSA-CdTe QDs ลงได้มาก จึงจัดเป็นวิธีการตรวจวัดที่ประหยัดแต่ให้ความไวและความแม่นยำสูง

เบื้องต้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคุณลักษณะทางแสงของ MSA-CdTe QDs พบว่ามีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลืองเข้มและให้ฟลูออเรสเซนซ์เป็นแสงสีเขียวเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยรังสียูวี โดยมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น (λ_{max}) 456.5 nm และมีการวาวแสงที่ความยาวคลื่น 525.0 nm เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 278.5 nm ทำให้ทราบความยาวคลื่นที่เหมาะสมในการศึกษาการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs เมื่อทำปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน

ชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น เป็นชุดทดสอบที่สามารถพกพาไปใช้งานได้ง่าย อุปกรณ์ที่ใช้มีราคาประหยัด สารตรวจวัดซึ่งคือควอนตัมดอทที่มีความไวสูงสามารถตรวจวัดสารหนูที่มีความเข้มข้นต่ำถึงระดับ 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตรซึ่งเป็นระดับความเข้มข้นต่ำสุดของสารหนูที่องค์การอนามัยโลกยอมรับให้มีได้ในแหล่งน้ำ โดยใช้ปริมาณสารตรวจวัดน้อยมากถึงระดับไมโครลิตร ซึ่งเป็นการลดปริมาณของเสียจากการวิเคราะห์ได้ ระบบการ

วิเคราะห์มีความปลอดภัยสูง โดยไม่สร้างสารประกอบของปรอทซึ่งมีความเป็นพิษสูงดังเช่นวิธีทดสอบแบบกัทซายต์ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ทั่วไปในชุดทดสอบสารหนูตามท้องตลาด จากการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรด์เจเนอเรชันของสารหนู และหาช่วงความเข้มข้นของสารหนูที่มีความไวต่อการวิเคราะห์ พบว่าสามารถวิเคราะห์สารหนูได้ในช่วงความเข้มข้น 0.05 ถึง 30 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อทำการวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยากับผงสังกะสี 2.0 กรัม กรดซัลฟามิก 1.5 กรัม แก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะลอยแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับควอนตัมดอทปริมาตร 3.0 ไมโครลิตรที่หยดลงบนแถบกระดาษ A โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 25 นาที ในส่วนของแถบกระดาษ B ที่ชุบด้วยสารละลายเพื่อลดผลของสารบกกวนนั้น พบว่า สามารถลดผลบกกวนของซัลไฟด์ไอออนโดยใช้แถบกระดาษ B ที่ชุบด้วย $Pb(CH_3COO)_2$ อิมมัว ซึ่งสามารถป้องกันผลบกกวนของซัลไฟด์ไอออนได้ที่มีความเข้มข้นสูงสุด 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ส่วนเมอคิวรี (II) และเลด (II) ไอออนสามารถลดผลบกกวนได้การเติมสารละลาย Na_2S ลงในสารละลายและใช้แถบกระดาษ B ที่ชุบด้วย $Pb(CH_3COO)_2$ อิมมัว เพื่อดักจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ระเหยขึ้นไป ซึ่งสามารถป้องกันผลบกกวนของเมอคิวรี (II) ไอออนและเลด (II) ไอออนได้ที่มีความเข้มข้นสูงสุด 50.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และการลดผลบกกวนของสแตนนัส (II) ไอออน สามารถทำได้โดยใช้แถบกระดาษ B ที่ชุบด้วย $HgCl_2$ อิมมัว ซึ่งสามารถป้องกันผลบกกวนของสแตนนัสได้ที่มีความเข้มข้นสูงสุด 200.0 มิลลิกรัมต่อลิตร เมื่อนำค่าการวาวแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนแปลงไปของ MSA-CdTe QDs กับค่าความเข้มข้นของสารหนูมาสร้างกราฟมาตรฐาน พบว่ากราฟมาตรฐานของสารหนูในช่วงความเข้มข้น 0.05 ถึง 1.00 มิลลิกรัมต่อลิตร มีสมการเส้นตรงคือ $y = 0.1236x + 0.1812$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) = 0.9807 ค่าความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (%RSD, n=5) เท่ากับ 4.6070 เปอร์เซ็นต์ และกราฟมาตรฐานของสารหนูในช่วงความเข้มข้น 1.00 ถึง 30.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีสมการเส้นตรงคือ $y = 0.0218x + 0.2912$ มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) = 0.9976 ให้ค่าต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD, 3SD/m) เท่ากับ 0.0217 มิลลิกรัมต่อลิตร และให้ค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ (LOQ, 10SD/m) เท่ากับ 0.0724 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์ (%RSD, n=5) เท่ากับ 1.3631 เปอร์เซ็นต์

ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของ MSA-CdTe QDs และแก๊สอาร์ซีน ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของ MSA-CdTe QDs ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าผลึกของอนุภาค MSA-CdTe QDs ที่เกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีนมีขนาดเล็กลงและสั้นลงเมื่อเทียบกับรูปร่างผลึกของอนุภาค MSA-CdTe QDs ก่อนเกิดปฏิกิริยา และจากการ

ใช้เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของ MSA-CdTe QDs พบว่ามีสัญญาณของสารหนูเป็นส่วนประกอบใน MSA-CdTe QDs แสดงให้เห็นการยึดเกาะกันระหว่างแก๊สอาร์ซีนกับควอนตัมดอท นอกจากนี้ค่าพลังงาน binding energy ของธาตุแคดเมียมที่เปลี่ยนไปแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สอาร์ซีนกับอะตอมของธาตุแคดเมียมในโครงสร้างของ MSA-CdTe QDs

ในงานวิจัยในครั้งนี้ได้นำตัวอย่างน้ำผิวดินที่เก็บมาจากบ่อขุดที่เคยเป็นเหมืองแร่ดีบุกมาก่อน ในอำเภอร้อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช มาวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน พบว่า เมื่อทำการเติมสารมาตรฐานสารหนูที่ความเข้มข้น 1.0 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในน้ำตัวอย่าง มีร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 92.79 ถึง 102.59 และเมื่อทำการเติมสารมาตรฐานสารหนูที่ความเข้มข้น 15.0 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในน้ำตัวอย่าง มีร้อยละการคืนกลับอยู่ในช่วงร้อยละ 97.87 ถึง 100.57 ซึ่งเป็นช่วงที่ยอมรับได้ แสดงว่าชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้นสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างธรรมชาติได้

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าวิธีการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคไฮโดรด์เจเนอเรชัน โดยใช้อนุภาคควอนตัมดอทเป็นสารตรวจวัด สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างธรรมชาติได้ โดยวิธีการวิเคราะห์เป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก สะดวกรวดเร็ว ปลอดภัย ได้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว และสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูได้อย่างมีประสิทธิภาพ คือ มีความถูกต้อง แม่นยำ และมีความไวในการวิเคราะห์สูง ในราคาที่ประหยัดกว่าการใช้เครื่องมือขนาดใหญ่ ซึ่งจะช่วยให้อุปกรณ์ที่ห่างไกลที่มีงบประมาณจำกัดสามารถวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในสิ่งแวดล้อมเพื่อเป็นการติดตาม เฝ้าระวัง ประเมินระดับความเสี่ยงของสารหนู และนำไปสู่การควบคุมปริมาณสารหนูต่อไป นอกจากนี้ชุดทดสอบสารหนูที่พัฒนาขึ้นสามารถพัฒนาเป็นชุดทดสอบภาคสนามได้ เพื่อติดตามและควบคุมปริมาณสารหนูให้มีปริมาณไม่เกินที่องค์การอนามัยโลกกำหนด เพื่อความปลอดภัยของผู้ที่อาศัยในบริเวณที่เคยมีสารหนูปนเปื้อน และอาจนำชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้นไปพัฒนาต่อยอดสำหรับการวิเคราะห์สารสำคัญชนิดอื่นๆ ต่อไป

ข้อเสนอแนะ

ในการทำการวิจัยต่อไป ควรทำการศึกษาผลกระทบจากการวิเคราะห์ของไอออนชนิดต่างๆ ที่เติมลงในสารมาตรฐานสารหนู เพื่อทำการศึกษาค่าการวาวแสงที่เปลี่ยนไปของควอนตัมดอท

ขณะที่มีไอออนรบกวนชนิดอื่นอยู่ร่วมกับสารหนู และศึกษาค่าขีดจำกัดความอดทนของไอออนชนิดต่างๆ นอกจากนี้อาจพัฒนาเป็นชุดทดสอบภาคสนามโดยพัฒนาเครื่องมือตรวจวัดการรบกวนแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทอย่างง่าย ที่สามารถรายงานค่าการรบกวนแสงเป็นตัวเลขดิจิทัล เพื่อให้ง่ายต่อการใช้งานมากยิ่งขึ้น



บรรณานุกรม

- Biesinger, M. (2018a). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - Arsenic. <http://www.xpsfitting.com/2013/01/arsenic.html>
- Biesinger, M. (2018b). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - Sulphur. <http://www.xpsfitting.com/2009/06/sulphur.html>
- Biesinger, M. (2018c). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - Tellurium. <http://www.xpsfitting.com/2015/09/tellurium.html>
- Biesinger, M. (2019). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages - Cadmium.
- Butwong, N., Noipa, T., Burakham, R., Srijaranai, S., & Ngeontae, W. (2011). Determination of arsenic based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using the gas-diffusion flow injection method. *Talanta*, 85(2), 1063-1069.
- Cai, C., Cheng, H., Wang, Y., & Bao, H. (2014). Mercaptosuccinic acid modified CdTe quantum dots as a selective fluorescence sensor for Ag⁺ determination in aqueous solutions. *RSC Advances*, 4(103), 59157-59163.
- Fowler, B. A., Chou, C. H. S. J., Jones, R. L., & Chen, C. J. (2007). CHAPTER 19 - Arsenic *Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)* (pp. 367-406). Burlington: Academic Press.
- Francesconi, K., Visoottiviseth, P., Sridokchan, W., & Goessler, W. (2002). Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils. *Science of The Total Environment*, 284(1), 27-35.
- Guha Mazumder, D. N. (2015). 6 - Health Effects Chronic Arsenic Toxicity A2 - Flora, S.J.S *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 137-177). Oxford: Academic Press.
- He, P., Luis A. Colón, & Aga, D. S. (2016). Determination of Total Arsenic and Speciation in Apple Juice by Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: An Experiment for the Analytical Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 93(11), 1939-1944.

- Hsieh, Y.-J., & Jiang, S.-J. (2012). Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS Procedures for Arsenic Speciation in Seaweeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(9), 2083-2089.
- Kinniburgh, D. G., & Kosmus, W. (2002). Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations. *Talanta*, 58(1), 165-180.
- Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B. R. V., Prabhakar, S., & Bhaskar Raju, G. (2006). Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 281-287.
- Li, H., Wei, X., Xu, Y., Hao, T., Dai, J., Wang, J., . . . Yan, Y. (2015). *Determination of Aspirin Using Functionalized Cadmium-Tellurium Quantum Dots as a Fluorescence Probe* (Vol. 48).
- Li, X., Su, Y., Xu, K., Hou, X., & Lv, Y. (2007). Simple and sensitive determination of arsenic by volatile arsenic trichloride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 72(5), 1728-1732.
- Pal, S. K., Akhtar, N., & Ghosh, S. K. (2016). Determination of arsenic in water using fluorescent ZnO quantum dots. *Analytical Methods*, 8(2), 445-452.
- Pasha, C., & Narayana, B. (2008). Determination of Arsenic in Environmental and Biological Samples Using Toluidine Blue or Safranin O by Simple Spectrophotometric Method. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(1), 47-51.
- Pereira, S. F. P., Ferreira, S. L. C., Oliveira, G. R., Palheta, D. C., & Barros, B. C. (2008). Spectrophotometric determination of arsenic in soil samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-di-ethylaminophenol (Br-PADAP). *Eclética Química*, 33, 23-28.
- Revanasiddappa, H. D., Dayananda, B. P., & Kumar, T. N. K. (2007). A sensitive spectrophotometric method for the determination of arsenic in environmental samples. *Environmental Chemistry Letters*, 5(3), 151-155.
- Vaishnav, S. K., Korram, J., Pradhan, P., Chandraker, K., Nagwanshi, R., Ghosh, K. K., & Satnami, M. L. (2017). Green Luminescent CdTe Quantum Dot Based Fluorescence Nano-Sensor for Sensitive Detection of Arsenic (III). *Journal of*

fluorescence, 27(3), 781-789.

Visoottiviseth, P., Francesconi, K., & Sridokchan, W. (2002). The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. *Environmental Pollution*, 118(3), 453-461.

Watts, M. J., O'Reilly, J., Marcilla, A. L., Shaw, R. A., & Ward, N. I. (2010). Field based speciation of arsenic in UK and Argentinean water samples. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(6), 479-490.

World Health Organization. (2017). International Programme on Chemical Safety - Arsenic. Retrieved from https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/arsenic/en/

Yalamanchili, V. B. (2012). Method for Arsenic Detection in Mine Samples from the Upper Peninsula of Michigan. *All Capstone Projects*, 9.

Yu, G., Sun, D., & Zheng, Y. (2007). Health Effects of Exposure to Natural Arsenic in Groundwater and Coal in China: An Overview of Occurrence. *Environmental Health Perspectives*, 115(4), 636-642.

Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., & Peng, X. (2003). Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 15(14), 2854-2860.

Zmozinski, A. V., Llorente-Mirandes, T., López-Sánchez, J. F., & da Silva, M. M. (2015). Establishment of a method for determination of arsenic species in seafood by LC-ICP-MS. *Food Chemistry*, 173, 1073-1082.

กระทรวงสาธารณสุข. (2556). ประกาศกระทรวงสาธารณสุข (ฉบับที่ ๓๕๕) พ.ศ. ๒๕๕๖ เรื่อง
อาหารในภาชนะบรรจุที่ปิดสนิท .
http://food.fda.moph.go.th/law/data/announ_moph/P355.pdf

กิตติยา, ร. (2542). พฤติกรรมเสี่ยงและแหล่งที่มาของการได้รับสารหนูในเด็กนักเรียนตำบลร่อนพิบูลย์ อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช. (วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต. วิทยาศาสตร์ (อนามัยสิ่งแวดล้อม)). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. บัณฑิตวิทยาลัย.
<http://www.thaithesis.org/detail.php?id=58489>

คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. (2543). ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 20 (พ.ศ.2543) ออกตามความในพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อม

แห่งชาติ พ.ศ. 2535 เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดิน. Retrieved from <http://www.reo4.go.th/article-detail.php?AID=202>

ณัฐวิวัฒน์, พ., & ศรัณย์, เ. (2557). ปริมาณของสารหนูในตะกอนดิน และหอยฝาเดียวในห้วยเหล็ก อ.วังสะพุง จ.เลย. *Graduate Research Conference Khon Kaen University 2014*, 770-775.

นันทวรรณ, อ. (2015). การปนเปื้อนของสารหนูและตะกั่วในดินตะกอนบริเวณคลองอยู่ตะเภา: มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ยศเวท, ส., ปรรธนา, เ., & นิมนารักษ์, อ. (2560). การสะสมสารหนูของพืชล้มลุกชนิดเด่นที่พบในบริเวณเหมืองแร่ทองคำ. *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*, 26(6), 953-967.

สุชาติ, ช. (2545). *พิษภัยใกล้ตัว*. กรุงเทพฯ: กรุงเทพฯ : สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สกว.





ภาคผนวก

ภาคผนวก

1. การสังเคราะห์แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทซักซินิก (MSA-CdTe QDs) (พัฒนาจากวิธีของ Ebrahim และคณะ (Ebrahim S.; et al. 2015: 212-219))

1) เติม $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 55 mg และ MSA 83 mg ลงในน้ำปราศจากไอออน 100 mL ในขวดก้นกลม จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 M จนสารละลายมีพีเอชเป็น 11.3 จากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 90°C

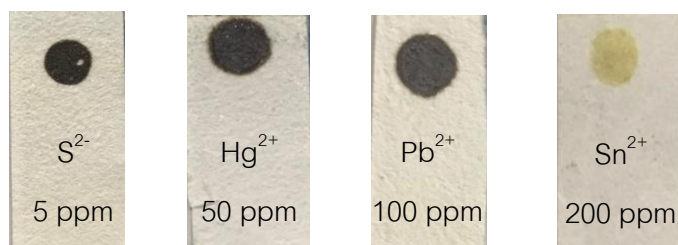
2) เติมเทลลูเรียม 31 mg และ NaBH_4 40 mg ลงในน้ำปราศจากไอออน 10 mL ในขวดก้นกลมอีกใบหนึ่ง จากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 60°C และเขย่าที่สภาวะปราศจากไนโตรเจน จนกระทั่งเทลลูเรียมละลายหมดจะได้สารละลายสีชมพูของ NaHTe

3) ผสมสารละลาย NaHTe ลงในสารละลายแคดเมียมทันที ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายให้คงที่ที่ 90°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4) เติมสารละลายผสมของเมทานอลและน้ำอัตราส่วน 1:1 แล้วนำไปเซนตริฟิวส์ที่ความเร็ว 15,000 รอบต่อนาที

5) ทำซ้ำข้อ 1-4 อย่างน้อย 5 ครั้ง จากนั้นเก็บควอนตัมดอทที่ได้ในน้ำ

2. ผลการหาความจำเพาะเจาะจงของการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยวิธีทดสอบแบบ
ฐานกระดาษอย่างง่ายที่พัฒนาขึ้น



ภาพประกอบ 32 ผลการศึกษาวิธีการลดผลรบกวนของไอออน S^{2-} Hg^{2+} Pb^{2+} และ Sn^{2+} ด้วย
สารละลายอิมิตัวบนแถบกระดาษ B

A novel paper-based arsenic detection using mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots

การพัฒนาชุดทดสอบสารพิษแบบฐานกระดาษอย่างง่ายโดยใช้แคตคิเมนเทอโลกราฟควอนตัมคอลลอยด์ที่ปรับปรุงที่มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Oraphan Thepmanee, Nuanlaor Ratanawimarnwong, Kanlaya Prapainop and Kriangsak Songsrirote*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

*Corresponding author, email: kriangsaks@suw.ac.th

Abstract

This work presents the simple, cost-effective and sensitive fluorescent method for the determination of total arsenic contents in water sample by using mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots (MSA-CdTe QDs) as fluorescent probe. Arsenic gas was generated by reduction reaction of arsenic in the presence of zinc powder under acidic condition, then reacted with MSA-CdTe QDs coated on a paper strip placed in front of the air vent of reaction bottle. Reaction between arsenic gas and MSA-CdTe QDs results in fluorescent quenching. The decrease of fluorescent intensity showed a linear relationship with the concentrations of arsenic in the sample. The optimum conditions of the proposed approach for arsenic detection were 30 mL of sample solution in the presence of 1.5 g of sulphuric acid and 2 g of zinc powder with 3 μ L of MSA-CdTe QDs coated on paper strip and 25 min of reaction time. The detection limit of 0.01 mg/L As was achieved.

Introduction

Arsenic contamination has found around the world because arsenic is a component of rocks and minerals on the earth's surface, moreover, human activities such as burning coal, smelting minerals, drying wood, producing paint, using pesticides, etc. result in a large amount of arsenic residues. Long term arsenic exposure can cause dark spots on the skin called "Acanthosis" as shown in figure 1. From the problem of arsenic contamination in the water source, which is the most useful human resource. Therefore, identification of the risk of arsenic contamination in water source is necessary.

There are several conditional methods for analysis of arsenic content such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, etc. These techniques provide highly precise results with high sensitivity but require high-cost instruments and expert. Later, methods to measure arsenic by using the reaction between the sensor and arsenic were developed. For instance, Gutheil method, arsenic reacted with mercury compounds and changed into arsine gas. It's widely used because the amount of arsenic can be observed from color of product by naked eye or spectrometer. However, this method cannot specify the concentration of arsenic thoroughly and the paper coated with mercury is highly toxic. Recently, arsenic sensors that are highly specific and sensitive by using a small amount of chemicals has been found. Quantum dot, which is a small semiconductor that can be synthesized easily and can be used effectively by only nano-amount. When reacting with specific substances, they changes in optical properties which can be measured by a spectrometer. Vanhanen et al. analyzed the amount of arsenic in water by using L-cysteine capped Cadmium telluride quantum dots, the reduction of light emission of quantum dots were detected by a spectrofluorometer. The mechanism was shown in figure 2. It can be seen that quantum dots are effective sensor with high sensitivity and specificity, low cost and can monitor the change in optical properties easily and quickly.

This research aimed to develop a test kit for arsenic content in water using the reaction of mercaptosuccinic acid capped cadmium telluride quantum dots (MSA-CdTe QDs). MSA which consists of thiol groups (-SH) causes CdTe QDs is more soluble and can react with arsenic quickly. Arsenic gas was generated by the reaction between arsenic and zinc powder in acidic condition, then it floated up to react with MSA-CdTe QDs coated on the paper strip of the test kit. The changing of fluorescent intensity of MSA-CdTe QDs was measured by spectrofluorometer. An economical and environmentally friendly paper-based test kit for arsenic measurement was developed. The proposed method can be further applied to the field measurement from various areas to monitor and control the amount of arsenic in water and evaluate water quality that will be used for further use.

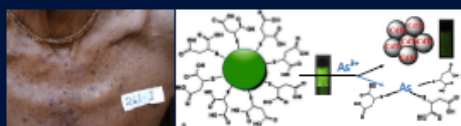


Fig 1. Symptom of Acanthosis caused by long-term exposure to arsenic. (Gutheil, Naturoside, 0, 9, 2015)

Objectives

- To develop a novel approach for arsenic detection.
- To optimize conditions for hydride generation of arsenic in water sample.

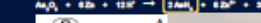
Methodology

Design of the paper-based test kit

Strip A: a filter paper with a circular area printed with MSA.

Strip B: a filter paper for reduction of disturbance.

Hydride generation for production of arsine gas



Variables:

- Reaction time
- Amount of acid
- Volume of sample

Blank

With arsine

Fig 3. (A) Paper-based test kit. (B) Hydride generation in reaction bottle. (C) Fluorescence intensity change of MSA-CdTe QDs.

Fluorescence intensity of MSA-CdTe QDs was measured from strip A to create standard curve.

Stern-Volmer equation: $\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q]$

Results and discussion

1. Characteristic and optical properties of MSA-CdTe QDs



Fig 4. Optical characterization of MSA-CdTe QDs: (A) separation of QDs under natural and UV light and (B) absorption (solid line) and emission (dashed line) spectra. The excitation wavelength for the emission spectrum was 313 nm.

2. Optimization of MSA-CdTe QDs based nano-sensor for As³⁺ detection

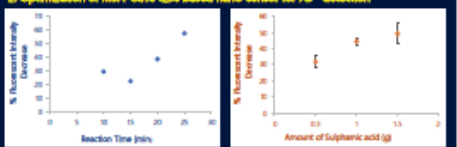


Fig 7. Effect of reaction time of on the percentage of fluorescent intensity decrease.

Fig 8. Effect of amount of Sulphuric acid on the percentage of fluorescent intensity decrease.



Fig 9. Effect of volume of sample on the percentage of fluorescent intensity decrease.

Fig 10. Effect of interference ions on the percentage of fluorescent intensity decrease.

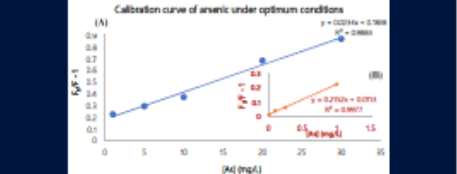


Fig 11. Stern-Volmer plot for fluorescence quenching of MSA-CdTe QDs by AsH₃ at concentration (A) 1-30 mg/L and (B) 0.01-1 mg/L.

- The fluorescence intensities of MSA-CdTe QDs solution on the paper strip gradually decreased with increasing concentration of As³⁺.
- The fluorescence turn-off sensor for As³⁺ is possibly based on the competitive MSA binding between AsH₃ and CdTe QDs as previously reported by Veithman et al.
- The optimum conditions of hydride generation for arsenic detection were 30 mL of sample solution with 1.5 g of sulphuric acid, 2 g of zinc powder and 3 μ L of MSA-CdTe in 25 min of reaction time.
- The change in fluorescence intensity showed a linear relationship with As³⁺ concentration in 2 ranges: 1) 0.01 to 1 mg/L and 2) 1 to 30 mg/L.
- Matrix in sample did not interfere the detection result at 100 mg/L. The tolerant limits of Hg²⁺, Pb²⁺ and Sn²⁺ were 5, 10 and 1 mg/L, respectively.
- The response of MSA-CdTe QDs toward As³⁺ enabled us to use this reaction as a fluorescence probe for As³⁺ detection in real water.

Conclusions

The proposed method provides low reaction time for 20 min and low reagent consumption (3 μ L of QDs, 2 g of zinc and 1.5 g of acid) for the detection of 30 mL of As³⁺ at detection limit 10 μ g/L.

Acknowledgement

I would like to thank Assoc. Prof. Atthaporn Vithayakorn from Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemical Faculty of Science, Mahidol University for providing of MSA-CdTe QDs and reaction bottle for this research. The authors acknowledge financial support by Ministry of Higher Education and Scientific Research (MHR) through Grant no. 6027465. It is further supported by Promotion of Science and Mathematics Subject Teachers (PSMT) Rapid Government of Thailand scholar (6).

References

- C. Cai, H. Cheng, Y. Wang, H. Bao, BSC, Advansen, 103 (2016) 39537-39546.
- H. Li, et al., Anal. Chim. Acta, 68 (2015) 1707-1721.
- N. R. Bhowmik, S. V. Srinivas, W. Ngomden, R. Rudolph, Spectrochim. Acta B 107 (2015) 17-25.
- S. K. Veithman et al., Journal of Fluorescence, 27 (2017) 959-966.



SCIENCE RESEARCH

CONFERENCE SMART SCIENCE SMART WORLD

PROCEEDINGS BOOK

(Volume 1)

23 - 24 MAY 2019

Srinakharinwirot University



บทความวิจัย**การพัฒนาชุดทดสอบสารหนูแบบฐานกระดาษอย่างง่ายโดยใช้แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอท
ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิกเป็นสารตรวจวัด****อรพรรณ เทพมณี¹, นวลละออ รัตนวิมานวงศ์¹, กัลยา ประไพพงษ์ และ เกรียงศักดิ์ สังศรีโรจน์^{1*}****บทคัดย่อ**

งานวิจัยชิ้นนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาวิธีการตรวจวัดปริมาณสารหนูในน้ำตัวอย่างด้วยเทคนิคฟลูออโรเมตรีที่มีความไวสูง ใช้งานง่ายและราคาประหยัด ผู้วิจัยได้พัฒนาชุดทดสอบแบบฐานกระดาษอย่างง่ายสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูโดยอาศัยปฏิกิริยาการระงับการวางแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก โดยเมื่อสารหนูทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีในสภาวะกรดจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีนแล้วระเหยขึ้นไปทำปฏิกิริยากับควอนตัมดอทที่เคลือบบนแถบกระดาษของชุดทดสอบ ควอนตัมดอทที่ทำปฏิกิริยากับสารหนูจะมีการวางแสงที่ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารหนูเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถตรวจวัดค่าการวางแสงที่ลดลงด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ทั้งสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารหนู ได้แก่ สารตัวอย่าง 30 มิลลิลิตรทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม ผงสังกะสี 2.0 กรัม ควอนตัมดอท 3.0 ไมโครลิตร ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 25 นาที โดยมีขีดจำกัดต่ำสุดการตรวจวัดสารหนูที่ความเข้มข้น 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร

คำสำคัญ: สารหนู, แก๊สอาร์ซีน, แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอท, การระงับการวางแสง, ชุดทดสอบ

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร 10110

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพมหานคร 10400

*ผู้เขียนีประสานงาน, e-mail: ktiangsaks@sg.swu.ac.th

A novel paper-based arsenic detection using mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots

Oraphan Thepmanee¹, Nuanlaor Ratanawimarnwong¹, Kanlaya Prapainop²
and Kriangsak Songsrirote^{1*}

ABSTRACT

This work presents the simple, cost-effective and sensitive fluorescent method for the determination of total arsenic contents in water sample by using mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots (MSA-CdTe QDs) as fluorescent probe. Arsine gas was generated by reduction reaction of arsenic in the presence of zinc powder under acidic condition, then reacted with MSA-CdTe QDs coated on a paper strip placed in front of the air vent of reaction bottle. Reaction between arsine gas and MSA-CdTe QDs results in fluorescent quenching. The decrease of fluorescent intensity showed a linear relationship with the concentrations of arsenic in the sample. The optimum conditions of the proposed approach for arsenic detection were 30 mL of sample solution in the presence of 1.5 g of sulphamic acid and 2 g of zinc powder with 3 μ L of MSA-CdTe QDs coated on paper strip and 25 min of reaction time. The detection limit of 0.01 mg/L As was achieved.

Keywords: Arsenic, Arsine gas, Cadmium telluride quantum dots, Fluorescence quenching, Test kits

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

*Corresponding author, email: kriangsaks@g.swu.ac.th

บทนำ

การปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาที่พบได้ในหลายพื้นที่ทั่วโลก เนื่องจากสารหนูเป็นองค์ประกอบของหินและแร่บนผิวโลก และจากการกระทำของมนุษย์ เช่น การเผาถ่านหิน ถลุงแร่ ระเบิด ผลิตไฟฟ้า การใช้สารกำจัดศัตรูพืช เป็นต้น ส่งผลให้เกิดการตกค้างของสารหนูเป็นจำนวนมาก ทั้งนี้สารหนูในธรรมชาติส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารหนูอนินทรีย์ (Inorganic arsenic) คือ arsenite (As III) และ arsenate (As V) (Ha, Luis A. Colón, & Aga, 2016) [1] ที่มีความเป็นพิษสูงกว่าสารหนูอินทรีย์ (Organic arsenic) และละลายน้ำได้ดีจึงเกิดการสะสมในพืชและสัตว์ นอกจากการบริโภคพืชหรือสัตว์ที่ปนเปื้อน มนุษย์ยังได้รับสารหนูจากน้ำดื่ม การสัมผัสกับสิ่งแวดล้อม และการหายใจเอาอากาศที่มีสารหนูเข้าไป ผู้ที่ได้รับสารหนูในปริมาณมากจะมีอาการระคายเคืองเนื้อเยื่อและผิวหนัง คลื่นไส้ อาเจียน เป็นตะคริว หัวใจล้มเหลวและเสียชีวิตได้ และหากได้รับสารหนูติดต่อกันเป็นเวลานาน จะเกิดรอยดำที่ผิวหนังหรือ “ไช้ดำ” แขนขาอ่อนเพลีย เป็นตะคริว และเกิดการกลายพันธุ์ของทารกในครรภ์ จากท้องศักรอนามัยโลกกำหนดให้มีสารหนูในน้ำบริโภคไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารหนูในน้ำอุปโภคไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร แต่จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่ามีกว่า 137,000,000 คนในกว่า 70 ประเทศ เช่น สหรัฐอเมริกา จีน อินเดีย บังกลาเทศ เวียดนามและไทย ได้รับผลกระทบจากพิษของสารหนูในน้ำดื่ม แหล่งที่มีการปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทยส่วนใหญ่มาจากเหมืองแร่ เช่น ที่อำเภอหนองบัวลำภู จังหวัดนครราชสีมา พบว่าในปี พ.ศ. 2534 มีประชาชนป่วยเป็นโรคไช้ดำกว่า 300 คน (สุชาติดา, 2545) [2] รวมถึงที่อำเภอทับคล้อ จังหวัดพิจิตร (Sirichamorn, Phuekvilai, & Yookongkaew, 2580) [3] และบริเวณคลองอยู่ดะเกา จังหวัดสงขลา (นันทวรรณ, 2015) [4] โดยพบระดับของสารหนูสูงในน้ำผิวดินและป๊อบบาดาล จากปัญหาการปนเปื้อนของสารหนูในแหล่งน้ำซึ่งเป็นทรัพยากรที่มนุษย์ใช้ประโยชน์มากที่สุด ดังนั้นวิธีที่จะระบุน้ำดื่มที่ปลอดภัยจากการปนเปื้อนสารหนูในแหล่งน้ำจึงเป็นสิ่งจำเป็น

การวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำทำได้หลายวิธี เช่น การตรวจวัดโดยตรงด้วยเครื่องมือในห้องปฏิบัติการ เช่น อินดักทีฟพลาสมาออปติคัลอีมิสชันสเปกโตรเมทรี (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) อะตอมฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรเมทรี (atomic fluorescence spectrometry) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้มีความไว และให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำสูง แต่เครื่องมือมีราคาสูง และต้องอาศัยความเชี่ยวชาญในการใช้เครื่องมือ จึงเป็นปัญหาต่อการวิเคราะห์ในพื้นที่ที่ขาดแคลนงบประมาณและผู้เชี่ยวชาญ ต่อมานักวิจัยได้พัฒนาวิธีตรวจวัดสารหนูโดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างสารตรวจวัดกับสารหนูที่สังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าหรือใช้เครื่องมืออย่างง่ายในการวิเคราะห์ เช่น การเปลี่ยนสารหนูให้อยู่ในรูปแก๊สอาร์ซีนแล้วให้เกิดปฏิกิริยากับสารประกอบของปรอท เกิดผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งที่มีสี เรียกว่า วิธีกีร์ชชาร์ท (Gutzzeit) (Kinniburgh & Kosmus, 2002) [5] ซึ่งได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเพราะเป็นวิธีที่ง่าย สามารถสังเกตสีของตะกอนที่เกิดขึ้นได้ด้วยตาเปล่าหรือวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปของปรอทด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ จึงนิยมนำมาพัฒนาเป็นชุดทดสอบด้วยกระดาษ (Test kits) แต่วิธีนี้ไม่สามารถระบุความเข้มข้นของสารหนูได้อย่างละเอียด และผู้ทดสอบต้องสัมผัสกับกระดาษที่เคลือบด้วยปรอทที่มีความเป็นพิษสูง จึงมีข้อจำกัดเรื่องความปลอดภัยของผู้วิเคราะห์ และทำให้เกิดของเสียที่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม ต่อมาการศึกษาวิธีวิเคราะห์สารหนูที่สะดวกและผู้ใช้วิเคราะห์ได้สัมผัสกับสารพิษน้อยลง โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงของสารตรวจวัด เช่น การวิเคราะห์สารหนูโดยตรวจวัดการดูดกลืนแสงที่ลดลงของ Leuco malachite green (Revanasiddappa, Dayananda, & Kumar, 2007) [6] ปฏิกิริยานี้สามารถตรวจวัดสารหนูได้ด้วยความเข้มข้นต่ำ แต่มีปัญหारेื่องสารรบกวนในสารตัวอย่างและความแรงของกรดที่ต้องใช้ นักวิจัยจึงศึกษาสารตรวจวัดสารหนูที่มีความจำเพาะสูงและใช้สารเคมีปริมาณน้อย นั่นคือ ควอนตัมดอท ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-10 นาโนเมตร สังเคราะห์ง่ายและใช้รีเอเจนต์เพียงระดับนาโนลิตร แต่มีความไวและความจำเพาะสูง เมื่อทำปฏิกิริยากับสารที่จำเพาะจะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสง ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ ตัวอย่างเช่น Pal, Akhtar และ Ghosh วิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยซิงค์ออกไซด์ควอนตัมดอท (ZnO) (Pal, Akhtar, & Ghosh, 2016) [7] ซึ่งมีกระบวนการเตรียม ZnO ที่ไม่เป็นอันตราย จึงจัดเป็นสารตรวจวัดที่ประหยัด ปลอดภัย และไม่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ Vaishanav และคณะ (Vaishanav et al., 2017) วิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำด้วยแคลเซียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย L-cysteine โดยวัดค่าการวางแสงที่ลดลงของควอนตัมดอทด้วย

เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (spectrofluorometer) จะเห็นได้ว่าควอนตัมดอทเป็นสารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพ มีความไว และความจำเพาะสูง ราคาประหยัด และสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงได้ง่ายและรวดเร็ว

จากปัญหาปริมาณสารหนูตกค้างในน้ำที่ส่งผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม และจุดเด่นของควอนตัมดอทที่นำมาประยุกต์ใช้เป็นสารตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพสำหรับสารหนูได้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งพัฒนาชุดทดสอบปริมาณสารหนูในน้ำโดยอาศัยปฏิกิริยาการรับการวาวแสงของแคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทไซคลิก (mercaptosuccinic acid capped Cadmium telluride quantum dots, MSA-CdTe QDs) โดยแคดเมียมเทลลูไรด์ละลายน้ำได้และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทไซคลิกซึ่งประกอบด้วยหมู่ไทโธล (-SH) ทำให้สารหนูเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้อย่างรวดเร็วและมีความจำเพาะสูง (Vaishnav et al., 2017) [8] และเพิ่มการละลายของควอนตัมดอท จึงนำมาตรวจวัดสารตัวอย่างในรูปแบบสารละลายได้ โดยผู้วิจัยจะทำการเตรียมสารละลายของสารหนู ทำการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในรูปแบบแก๊สอาร์ซีน ซึ่งจะลอยขึ้นไปเกิดปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ที่เคลือบบนแถบกระดาษของชุดทดสอบ และตรวจวัดการวาวแสงที่เปลี่ยนไปของ MSA-CdTe QDs ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ เพื่อให้ได้ชุดทดสอบแบบฐานกระดาษ (Paper based test kits) สำหรับตรวจวัดปริมาณสารหนูในน้ำที่มีราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดในการประยุกต์ใช้กับน้ำตัวอย่างจากบริเวณต่างๆ แบบภาคสนาม เพื่อติดตามและควบคุมปริมาณสารหนูในน้ำ และประเมินคุณภาพน้ำที่จะนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

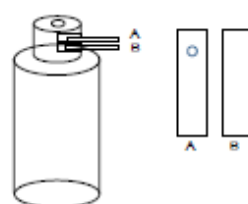
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมีที่ใช้ ได้แก่ อาร์เซนิก (III) ออกไซด์ (As_2O_3) (Merck, Germany) ผงสังกะสี (Zinc powder) (Univar, USA) กรดซัลฟามิก (H_2NSO_3) (Fisher Scientific, UK) กรดไนตริก (HNO_3) (QReC, New Zealand) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Carlo Erba, USA) สารเคมีที่ใช้วิเคราะห์เป็นกรดสำหรับการวิเคราะห์ทั้งหมด

เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (FP-8200 Jasco Spectrofluorometer, USA) เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (C630 Jasco Spectrophotometer) ขวดทำปฏิกิริยา (ได้รับความอนุเคราะห์จากภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล) แถบกระดาษควอนตัมดอทสำหรับการตรวจวัดสารหนู และแถบกระดาษสำหรับลดสารรบกวน

ขวดทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีลักษณะเป็นขวดพลาสติกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร พร้อมฝาที่มีช่องสำหรับเสียบแถบกระดาษ 2 ช่อง ผู้วิจัยออกแบบแถบกระดาษ A และ B ซึ่งเป็นกระดาษกรองเบอร์ 1 รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 1×5 ตารางเซนติเมตร โดยให้แถบกระดาษ A มีบริเวณเกิดปฏิกิริยาเป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร พิมพ์ด้วยสีเงินเพื่อให้เกิดพื้นที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic area) เป็นขอบเขตในการหยดสารละลายควอนตัมดอทและเกิดปฏิกิริยากับแก๊สอาร์ซีน ดังแสดงในรูปที่ 1 ส่วนแถบกระดาษ B จะเป็นกระดาษกรองที่ใช้จับสารละลายสำหรับลดสารรบกวน



แถบกระดาษ A คือ กระดาษที่ทำการหยด MSA-CdTe QDs ลงในวงกลม
แถบกระดาษ B คือ กระดาษที่ชุบด้วยสารละลายเพื่อป้องกันสารรบกวน

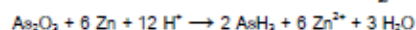
รูปที่ 1 ชุดขวดทำปฏิกิริยาและแถบกระดาษสำหรับการทดสอบสารหนู

การสังเคราะห์แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยกรดเมอร์แคปโทซัลฟอนิก (MSA-CdTe QDs)

- 1) เติมน้ำ $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 55 mg และ MSA 83 mg ลงในน้ำปราศจากไอออน 100 mL ในขวดก้นกลม จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 M จนสารละลายมี pH เป็น 11.3 จากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 90°C
- 2) เติมน้ำเทลลูเรียม 31 mg และ NaBH_4 40 mg ลงในน้ำปราศจากไอออน 10 mL ในขวดก้นกลมอีกใบหนึ่ง จากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิ 80°C และเขย่าที่สภาวะปราศจากไนโตรเจน จนกระทั่งเทลลูเรียมละลายหมดจะได้สารละลายสีชมพูของ NaHTe
- 3) ผสมสารละลาย NaHTe ลงในสารละลายแคดเมียมทันที คอยคุมอุณหภูมิของสารละลายให้คงที่ที่ 90°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) เติมน้ำเกลือของเมทานอลและน้ำอัตราส่วน 1:1 แล้วนำไปเซนตริฟิวส์ด้วยความเร็ว 15,000 รอบต่อนาที
- 5) ทำซ้ำข้อ 1-4 อย่างน้อย 5 ครั้ง จากนั้นเก็บควอนตัมดอทที่ได้ในน้ำ

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

สารหนูในสารละลายสามารถจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของแก๊สได้ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน โดยทำปฏิกิริยากับผงสังกะสีในสภาวะกรด เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สอาร์ซีน ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



แก๊สอาร์ซีนที่เกิดขึ้นจะระเหยขึ้นจากสารละลายแล้วแพร่ขึ้นไปทำปฏิกิริยากับ MSA-CdTe QDs ที่เคลือบในพื้นผิววงกลมบนแถบกระดาษ A ที่เสียบอยู่ที่ฝาของขวด จากนั้นจึงนำแถบกระดาษ A ไปวัดค่าการเรืองแสงของ MSA-CdTe QDs ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ ในรูปสมการของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ผู้วิจัยได้ศึกษาปัจจัย ได้แก่ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ปริมาณของกรดซัลฟามิก และปริมาณของสารตัวอย่าง จากสภาวะที่เหมาะสมจึงนำมาสร้างมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของการเรืองแสงของควอนตัมดอทและความเข้มข้นของสารหนู ตามสมการของ Stern-Volmer ดังนี้

$$F_0/F = 1 + K_{sv}[C]$$

เมื่อ	F_0	คือ	ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทจากการตรวจวัดสารละลายแบบดั้งเดิม
	F	คือ	ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทหลังการทำปฏิกิริยากับสารหนู
	K_{sv}	คือ	ค่าคงที่การระงับการเรืองแสงของ Stern-Volmer
	$[C]$	คือ	ความเข้มข้นของสารหนูในสารตัวอย่าง (ppm)

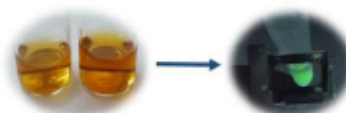
การศึกษาผลของสารรบกวนต่อการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

การศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู ทำได้โดยเติมไอออนที่พบทั่วไปในแหล่งน้ำ ได้แก่ Na^+ , K^+ , NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} และ S^{2-} และไอออนที่เกิดสารประกอบไฮไดรด์ ได้แก่ Pb^{2+} และ Hg^{2+} (Li, Su, Xu, Hou, & Lv, 2007) [9] ลงในสารมาตรฐานสารหนู วิเคราะห์ด้วยวิธีวิเคราะห์ในข้อ 2.3 เพื่อศึกษาความเข้มข้นสูงสุดของไอออนที่มีได้ในสารมาตรฐานสารหนูที่ไม่มีผลรบกวนผลการวิเคราะห์ โดยศึกษาจากการเรืองแสงที่เปลี่ยนไปของควอนตัมดอท

ผลการทดลอง

คุณสมบัติทางแสงของ MSA-CdTe QDs

MSA-CdTe QDs ที่สังเคราะห์ได้มีสีส้มเมื่อมองด้วยตาเปล่า และมีการวางแสงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงแสงสีเขียว แสดงดังรูปที่ 2 จากการศึกษาพบว่า MSA-CdTe QDs ในรูปสารละลายมีการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 371 นาโนเมตร และมีการวางแสงที่มีความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร

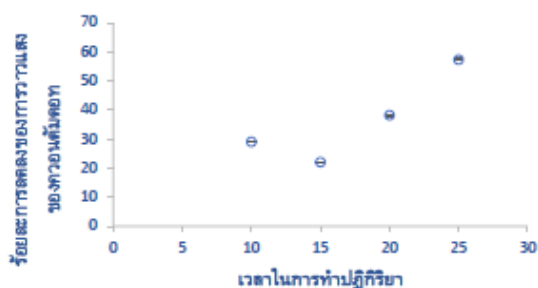


รูปที่ 2 สีที่สังเคราะห์ได้ด้วยตาเปล่า (ส้ม) และสีจากการวางแสง (เขียว) ของ MSA-CdTe QDs

การศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

ปัจจัยของระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันต่อความไวในการตรวจวัดสารหนู

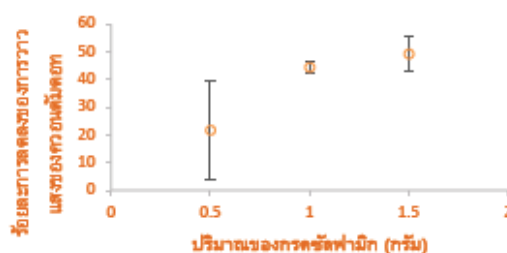
ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาปัจจัยในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารหนู โดยเริ่มต้นศึกษาจากสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยากับผงสังกะสี 2.0 กรัมและกรดซัลฟามิก 1.0 กรัม นำควอนตัมดอทที่ได้จากปฏิกิริยามาวัดค่าการวางแสงด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ เปรียบเทียบร้อยละการลดลงของการวางแสง จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารหนูที่ 10, 15, 20 และ 25 นาที พบว่าได้ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 3 คือที่เวลาสำหรับการเกิดปฏิกิริยา 25 นาที จะส่งผลให้ค่าการวางแสงของควอนตัมดอทลดลงมากที่สุด



รูปที่ 3 ผลการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวางแสงของควอนตัมดอท

ปัจจัยของปริมาณกรดซัลฟามิกในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีเจเนอเรชันต่อความไวในการตรวจวัดสารหนู

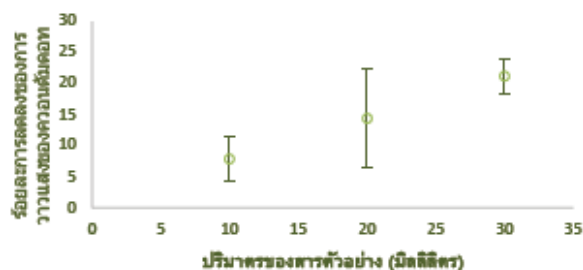
จากการศึกษาผลของปริมาณของกรดซัลฟามิกที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมคอต โดยเริ่มต้นศึกษาจากสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยากับผงสังกะสี 2.0 กรัม เวลาในการทำปฏิกิริยา 25 นาที ทำการเปรียบเทียบปริมาณกรดซัลฟามิกที่ 0.5, 1.0 และ 1.5 กรัม พบว่าได้ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4 คือปริมาณกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม จะส่งผลให้ค่าการวาวแสงของควอนตัมคอตลดลงมากที่สุด จะเห็นว่าที่ปริมาณกรดซัลฟามิก 0.5 กรัม ให้ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสูงมาก อาจเนื่องมาจากปริมาณกรดไม่เพียงพอ ส่งผลต่อการเกิดแก๊สอาร์ซีน



รูปที่ 4 ผลการศึกษาปริมาณของกรดซัลฟามิกที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมคอต

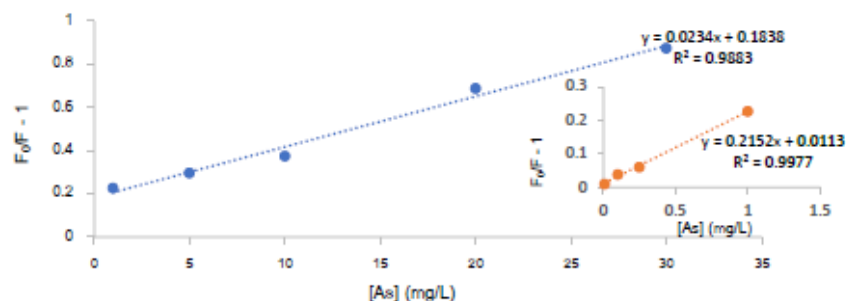
3.2.3 ปัจจัยของปริมาตรของสารตัวอย่างในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีเจเนอเรชันต่อความไวในการตรวจวัดสารหนู

จากการศึกษาผลของปริมาตรของสารตัวอย่างที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมคอต โดยเริ่มต้นศึกษาจากสารละลายมาตรฐานสารหนูเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ทำปฏิกิริยากับผงสังกะสี 2.0 กรัม และกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม ทำปฏิกิริยา 25 นาที โดยศึกษาปริมาตรของสารตัวอย่างที่ 10, 20 และ 30 มิลลิลิตร พบว่าได้ผลแสดงดังรูปที่ 5 คือปริมาตรสารตัวอย่าง 30 มิลลิลิตร จะส่งผลให้ค่าการวาวแสงของควอนตัมคอตลดลงมากที่สุด



รูปที่ 5 ผลการศึกษาปริมาตรของสารตัวอย่างที่มีต่อร้อยละการลดลงของการวาวแสงของควอนตัมคอต

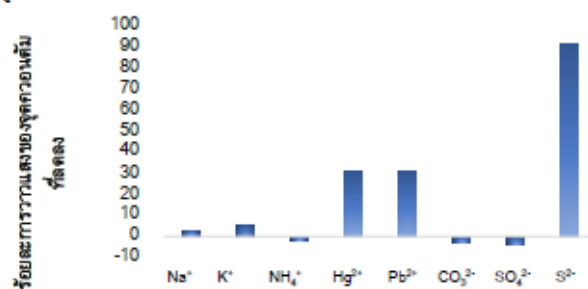
จากสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีเจเนอเรชันของสารหนู ได้แก่ สารตัวอย่างปริมาตร 30 มิลลิลิตร ทำปฏิกิริยากับผงสังกะสี 2.0 กรัม และกรดซัลฟามิก 1.5 กรัม โดยใช้เวลา 25 นาที ผู้วิจัยจึงนำมาใช้สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของสารหนูและการวาวแสงที่ลดลงของควอนตัมคอตตามสมการของ Stern-Volmer ซึ่งจะเห็นว่ากราฟมีช่วงความเป็นเส้นตรง 2 ช่วง ได้แก่ สารหนูที่มีความเข้มข้น 0.01-1 และ 1-30 มิลลิกรัมต่อลิตร



รูปที่ 6 กราฟมาตรฐานของสารหนูที่วิเคราะห์ด้วยระบบการวิเคราะห์ฐานกระดาษที่พัฒนาขึ้น

การศึกษาผลของสารรบกวนต่อการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู

จากการศึกษาสารรบกวนที่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณสารหนู โดยการเติมไอออน ได้แก่ Na^+ , K^+ , NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} และ S^{2-} และไอออนที่สามารถเกิดสารประกอบไฮไดรด์ ได้แก่ Pb^{2+} และ Hg^{2+} ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตรลงในสารมาตรฐานสารหนู แล้วนำมาศึกษาการวางแสงที่ลดลงของควอนตัมคอต ได้ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 ผลการศึกษาร้อยละการลดลงของการวางแสงของควอนตัมคอต ที่ทำปฏิกิริยากับไอออนชนิดต่างๆ

จากการศึกษาพบว่าไอออนส่วนใหญ่ไม่มีผลรบกวนการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร อย่างไรก็ตาม ไอออนที่เกิดสารประกอบไฮไดรด์ ได้แก่ Hg^{2+} และ Pb^{2+} รวมถึงไอออน S^{2-} ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร สามารถทำให้ค่าการวางแสงของควอนตัมคอตลดลงได้มากกว่า As^{3+} ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อหาความเข้มข้นสูงสุดที่จะมีใช้ของไอออนชนิดต่างๆ แล้วไม่ส่งผลรบกวนการวิเคราะห์ พบว่า Hg^{2+} 5 มิลลิกรัมต่อลิตร, Pb^{2+} 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และ S^{2-} 1 มิลลิกรัมต่อลิตร จะไม่รบกวนผลการวิเคราะห์ โดยมีร้อยละการลดลงของการวางแสงของควอนตัมคอตเท่ากับ 9.20, 6.28 และ 78.03 ตามลำดับ

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการศึกษาและพัฒนาชุดทดสอบสารหนูในน้ำแบบฐานกระดาษอย่างง่าย โดยใช้แคดเมียมเทลลูไรด์ ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก (MSA-CdTe QDs) เป็นสารตรวจวัด ผู้วิจัยทำการสังเคราะห์ ควอนตัมดอทที่มีสีส้มเมื่อมองด้วยตาเปล่า โดยดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 371 นาโนเมตร และเกิดการวางแสงฟลูออเรสเซนซ์สีเขียวที่มีความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร จากนั้นนำควอนตัมดอทมาใช้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารหนู พบว่า ควอนตัมดอทมีค่าการวางแสงลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารหนูเพิ่มขึ้นและมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงตามสมการของ Stern-Volmer และจากการศึกษาพบว่าสารตัวอย่างสารหนูปริมาณ 30 มิลลิกรัม ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟามิก 1.5 กรัมและผงสังกะสี 2.0 กรัม ภายในเวลา 25 นาที สามารถทำให้ควอนตัมดอทมีค่าการวางแสงลดลงมากที่สุด ดังนั้นจะเห็นว่าการปรับผิวของควอนตัมดอทให้เหมาะสมกับสภาวะที่พัฒนาขึ้นมีข้อดีจำกัด การตรวจวัดสารหนูที่มีความเข้มข้น 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเพียงพอที่จะระบุความปลอดภัยของน้ำบริโภคที่องค์การอนามัยโลกกำหนดให้มีสารหนูไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยระบบวิเคราะห์สารหนูด้วยควอนตัมดอทที่พัฒนาขึ้นพบช่วงความเป็นเส้นตรง 2 ช่วง ได้แก่ ความเข้มข้นของสารหนู 0.01-1 มิลลิกรัมต่อลิตร และความเข้มข้น 1-30 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งมีค่าความเป็นเส้นตรงเป็น 0.9977 และ 0.9883 ตามลำดับ และจากการศึกษาไอออนรบกวนการวิเคราะห์ พบว่าไอออนที่พบได้ทั่วไปในแหล่งน้ำ ได้แก่ Na^+ , K^+ , NH_4^+ , CO_3^{2-} และ SO_4^{2-} ไม่มีผลรบกวนการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร และไอออนที่สามารถเกิดสารประกอบไฮไดรด์ได้เช่นเดียวกับสารหนู ได้แก่ Hg^{2+} และ Pb^{2+} รวมถึงไอออน S^{2-} ไม่ส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้น 5, 10 และ 1 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ ถึงแม้ว่า S^{2-} จะทำให้ค่าการวางแสงของควอนตัมดอทลดลงได้มาก แต่สามารถกำจัดผลรบกวนได้โดยการเลือกกระดาษที่ซับสารละลายแต่ละชนิด (เช่น $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ไว้ที่ด้านข้างของกระดาษที่ซับควอนตัมดอท ซึ่งแต่ละชนิดสามารถจับกับซัลไฟด์ไอออนได้ดี ทำให้สามารถป้องกันไม่ให้ซัลไฟด์ไอออนลอยขึ้นไปจับกับควอนตัมดอทได้ จากผลการทดลองจะเห็นว่าระบบการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในน้ำแบบฐานกระดาษอย่างง่ายโดยใช้แคดเมียมเทลลูไรด์ควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดเมอร์แคปโทซิกซินิก (MSA-CdTe QDs) เป็นสารตรวจวัด เป็นวิธีการทดลองที่ไม่ยุ่งยาก ราคาประหยัด ได้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำในเวลาอันรวดเร็ว ซึ่งสามารถนำวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ไปประยุกต์ใช้กับการตรวจวัดปริมาณสารหนูในแหล่งน้ำ เช่น น้ำบาดาลที่เป็นแหล่งผลิตน้ำประปาในชุมชนที่อยู่โดยรอบเหมืองแร่ ที่มีการรายงานพบสารหนูปนเปื้อนในปริมาณสูง เพราะชุดทดสอบที่สร้างขึ้นสามารถเคลื่อนย้ายได้สะดวกและชิ้นส่วนที่ประดิษฐ์หาซื้อได้ง่ายตามท้องตลาดและสามารถพัฒนาต่อยอดสู่การตรวจวัดภาคสนามต่อไป เพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีประโยชน์และเป็นดัชนีตรวจวัดความปลอดภัยของน้ำที่ใช้อุปโภคบริโภค นอกจากนี้ยังสามารถนำชุดทดสอบไปพัฒนาต่อยอดสำหรับการวิเคราะห์สารชนิดอื่นๆ ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.ดร.อทิติยา ศิริวิญญานนท์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์วัดค่าปฏิกิริยา ขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากสำนักงานพัฒนาเศรษฐกิจจากฐานชีวภาพ (องค์การมหาชน) งบประมาณปี 2561 สัญญาเลขที่ สทพ.-วช. 30/2561 และโครงการส่งเสริมการผลิตครูที่มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สควท.) โดยสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] He, P., Luis A. Colón, & Aga, D. S. (2016). Determination of Total Arsenic and Speciation in Apple Juice by Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: An Experiment for the Analytical Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 93(11), 1939-1944.
- [2] สุชาติ, ข. (2545). พืชภัยใกล้ตัว. กรุงเทพฯ: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.).

- [3] Sirichamorn, Y., Phuekvilai, P., & Yookongkaew, N. (2560). Potential of Heavy Metal Uptake and Accumulation in Dominant Herbaceous Plants around Gold Mine Areas in Pichit Province วารสาร วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์), 29(1), 110-123.
- [4] นันทวรรณ, อ. (2015). การปนเปื้อนของสารหนูและตะกั่วในดินตะกอนบริเวณคลองอยู่ตะเกา: มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [5] Kinniburgh, D. G., & Kosmus, W. (2002). Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations. *Talanta*, 58(1), 165-180.
- [6] Revanasiddappa, H. D., Dayananda, B. P., & Kumar, T. N. K. (2007). A sensitive spectrophotometric method for the determination of arsenic in environmental samples. *Environmental Chemistry Letters*, 5(3), 151-155.
- [7] Pal, S. K., Akhtar, N., & Ghosh, S. K. (2016). Determination of arsenic in water using fluorescent ZnO quantum dots. *Analytical Methods*, 8(2), 445-452.
- [8] Vaishnav, S. K., Korram, J., Pradhan, P., Chandraker, K., Nagwanshi, R., Ghosh, K. K., & Satnami, M. L. (2017). Green Luminescent CdTe Quantum Dot Based Fluorescence Nano-Sensor for Sensitive Detection of Arsenic (III). *Journal of fluorescence*, 27(3), 781-789.
- [9] Li, X., Su, Y., Xu, K., Hou, X., & Lv, Y. (2007). Simple and sensitive determination of arsenic by volatile arsenic trichloride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 72(5), 1728-1732.



คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ขอมอบเกียรติบัตรฉบับนี้ให้เพื่อรับรองว่าผลงานวิจัยเรื่อง

A novel paper-based arsenic detection using mercaptosuccinic acid capped CdTe quantum dots

โดย

Oraphan Thepmanee, Nuanlaor Ratanawimarnwong, Kiangsak Songrirote

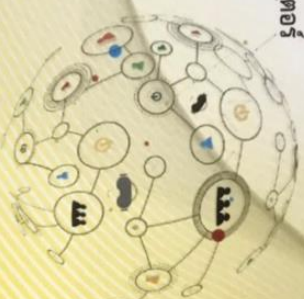
ได้ผ่านการพิจารณาจากคณะกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิและได้นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์

ในการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 11

ระหว่างวันที่ 23 - 24 พฤษภาคม พ.ศ. 2562

(รองศาสตราจารย์ ดร.เบญจพร ชัยวิสุทธิกาญจน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ





This is to certify that

Oraphan Thepmanee

has participated in
the 14th International Conference on Flow Analysis
Bangkok, Thailand
December 2-7, 2018

Prof. Supa Hannongbua
President of the Chemical Society of Thailand

Assoc. Prof. Duangjai Nacapricha
Chairperson of Flow Analysis XIV

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	อรพรรณ เทพมณี
วัน เดือน ปี เกิด	31 มีนาคม 2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	การศึกษาดัชนีคณิต คณะวิทยาศาสตร์ สาขาเคมี
ที่อยู่ปัจจุบัน	22/240 ม.สุวินทวาร ถ.สุวินทวงศ์ ต.คลองหลวงแพ่ง อ.เมือง จ. ฉะเชิงเทรา 24000

