



การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก
และอีดีทีเอ สำหรับตรวจวัดโครเมียม (III)

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES MODIFIED WITH TANNIC ACID AND EDTA
FOR DETERMINATION OF CHROMIUM (III)

สุพาณี แสงสิน

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

2562

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก
และอีดีทีเอ สำหรับตรวจวัดโครเมียม (III)



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
การศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES MODIFIED WITH TANNIC ACID AND EDTA
FOR DETERMINATION OF CHROMIUM (III)



SUPANEE SANGSIN

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

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2019

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก
และอีดีทีเอ สำหรับตรวจวัดโครเมียม (III)
ของ
สุพาณี แสงสิน

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

..... ที่ปรึกษาหลัก	 ประธาน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยรัตน์ ดรบัณฑิต)	(เภสัชกรหญิง ดร.รวีวรรณ มณีรัตนโชติ)
..... ที่ปรึกษาร่วม	 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง)	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้ง ประเสริฐ)

ชื่อเรื่อง	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และอีดีทีเอ สำหรับตรวจวัดโครเมียม (III)
ผู้วิจัย	สุพาณี แสงสิน
ปริญญา	การศึกษามหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยรัตน์ ตรีบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง

งานวิจัยนี้นำเสนอการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) โดยใช้กรดแทนนิก (TA) และอีดีทีเอ (EDTA) ทำหน้าที่เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิว สำหรับตรวจวัดโครเมียม (III) ไอออน (Cr^{3+}) อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ ได้แก่ TA-AgNPs, EDTA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs เมื่อศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้กับไอออนชนิดต่าง ๆ (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+}) พบว่า TA-EDTA-AgNPs สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตรมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงที่ 580 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น เป็นผลทำให้สารละลายของอนุภาคนาโนเงินเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงที่สังเกตได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน จึงนำไปสู่การศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตร ค่อย ๆ ลดลงตามปริมาณของ Cr^{3+} เนื่องจาก Cr^{3+} สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของกรดแทนนิก และอีดีทีเอบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน เหนี่ยวนำอนุภาคนาโนเงินให้เกิดการรวมตัวกัน เมื่อทำการศึกษาผลการรบกวนของไอออนโลหะชนิดอื่น ๆ ที่มีผลต่อการตรวจวัด Cr^{3+} พบว่า สามารถใช้ TA-EDTA-AgNPs ในการตรวจวัดและไม่มีการรบกวนจากไอออนชนิดอื่น ๆ จากผลการทดลองเมื่อนำ TA-EDTA-AgNPs มาประยุกต์ใช้สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร พบว่า ปริมาณ Cr^{3+} ที่ตรวจวัดได้ มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ตรวจวัดได้ด้วยวิธีมาตรฐาน นอกจากนี้ กราฟมาตรฐานยังแสดงความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ในช่วง 1.5 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี (R^2) เท่ากับ 0.9931 และค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (3SD) เท่ากับ 0.051 มิลลิกรัมต่อลิตร

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนเงิน, กรดแทนนิก, อีดีทีเอ, โครเมียม (III)

Title	SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES MODIFIED WITH TANNIC ACID AND EDTA FOR DETERMINATION OF CHROMIUM (III)
Author	SUPANEE SANGSIN
Degree	MASTER OF EDUCATION
Academic Year	2019
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Piyarat Doonbhundit
Co Advisor	Assistant Professor Dr. Pan Tongraung

This study presents the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using tannic acid (TA) and EDTA as capping agents for the determination of Cr^{3+} . The synthesized AgNPs including TA-AgNPs, EDTA-AgNPs and TA-EDTA-AgNPs. The selectivity studies of each AgNPs with various ions were carried out. The results indicated that TA-EDTA-AgNPs showed high selectivity for Cr^{3+} , including decreased absorbance at 429 nm and increased absorbance at 580 nm, resulting in the solution color turning from yellow to red, which could be observed with the naked eye. Therefore, the interaction between TA-EDTA-AgNPs and Cr^{3+} was examined. The results showed that the absorbance of 429 nm gradually declined due to Cr^{3+} concentration. The presence of Cr^{3+} induced the aggregation because of the interaction between Cr^{3+} and functional groups on the surface of the AgNPs. In addition, the interference studies of other metal ions for the detection of Cr^{3+} indicated that TA-EDTA-AgNPs can be used for detection without interference. The use of TA-EDTA-AgNPs for Cr^{3+} determination in supplementary samples were applied. The results obtained were in close agreement with those obtained using the standard method. Furthermore, the calibration curve presented the linearity with Cr^{3+} concentration range of 1.5 – 5.0 mg/L with a good correlation coefficient ($R^2 = 0.9931$) and the limit of detection (3SD) was 0.051 mg/L

Keyword : Silver nanoparticles Tannic acid EDTA Chromium (III)

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยผู้วิจัยได้รับความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยรัตน์ ตรีบัณฑิต ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ร่วม ที่ได้ให้คำแนะนำ คำปรึกษา ช่วยตรวจสอบ แก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ตลอดการดำเนินการทำวิจัย อีกทั้งอาจารย์ทั้งสองท่านยังคอยให้กำลังใจในยามที่ผู้เขียนประสบปัญหาเป็นอย่างดี ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งใจและสำนึกในพระคุณเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ เกียรติกรหญิง ดร.รวีวรรณ มณีรัตนโชติ ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธานกรรมการในการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ และมีผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้ง ประเสริฐ เป็นกรรมการควบคุมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์ ซึ่งได้กรุณาตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น รวมถึงคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้ความเมตตา ช่วยเหลือผู้วิจัยตลอดมา

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการดำเนินการสอบตลอดปีการศึกษาที่ผ่านมา ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี ที่คอยให้ความสนับสนุนทั้งสถานที่และอุปกรณ์ ตลอดจนถ่ายทอดความรู้ ทำให้ผู้วิจัยได้เรียนรู้ และมีทักษะการใช้เครื่องมือมากยิ่งขึ้น และขอขอบพระคุณกำลังใจจากครอบครัว เพื่อนครูเคมีทั้ง 11 คน ตลอดจนพี่น้องในห้องแล็บที่คอยเป็นกำลังใจ ให้คำแนะนำ ช่วยเหลือในการทำวิจัย การทำปริญญานิพนธ์นี้คงไม่สามารถผ่านพ้นไปได้โดยง่ายหากปราศจากกำลังใจจากทุกคน

สุดท้ายนี้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอยกให้แก่ครอบครัวของผู้วิจัย และอาจารย์ที่ปรึกษาทั้งสองท่าน เพื่อให้เป็นเครื่องเตือนใจที่คอยสนับสนุนผู้วิจัยในทุก ๆ ด้าน จนทำให้ผู้วิจัยสามารถประสบความสำเร็จได้ในครั้งนี้

สุพาณี แสงสิน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูปภาพ	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	4
ความสำคัญของงานวิจัย	5
ขอบเขตของงานวิจัย	5
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม.....	7
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครเมียม.....	7
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคนาโนเงิน.....	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	30
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	30
สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
วิธีดำเนินการทดลอง	31
บทที่ 4 ผลการศึกษา	36
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และอีดีทีเอ ได้เป็น TA- AgNPs และ EDTA-AgNPs.....	37

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรด แทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA- AgNPs.....	39
การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	42
การศึกษาความเสถียรของ TA-EDTA-AgNPs	46
การศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี- วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	47
การศึกษา pH และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs	51
การศึกษาการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบ ที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}	56
การศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี	57
บทที่ 5 สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	59
บรรณานุกรม	62
ประวัติผู้เขียน.....	68

สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 ผลการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบ ที่มีต่อค่าการดูดกลืนแสงของการจับกัน ของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}	56
ตาราง 2 ปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหารที่ตรวจวัดได้เมื่อใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็น เซ็นเซอร์ทางเคมี เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน	58



สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพประกอบ 1 (ก) โครงสร้างของ citrate และ (ข) tartrate	3
ภาพประกอบ 2 โครงสร้างของกรดแทนนิก.....	3
ภาพประกอบ 3 แสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย H_3L ใน DMF/ H_2O เมื่อเติมไอออนของโลหะที่แตกต่างกัน.....	11
ภาพประกอบ 4 การเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ (SPR) บริเวณพื้นผิวของอนุภาคโลหะ เมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาตกกระทบ	13
ภาพประกอบ 5 แสดงสีของสารละลาย AgNPs และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงจากปรากฏการณ์เซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ของ AgNPs ที่มีขนาดแตกต่างกัน.....	14
ภาพประกอบ 6 ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ของอนุภาคนาโนเงิน	18
ภาพประกอบ 7 ลักษณะของ Electric double layer บริเวณรอบอนุภาคนาโน.....	20
ภาพประกอบ 8 (ก) โครงสร้างของซิสเตอีน (ข) กลไกการตรวจจับ Cr^{3+} ของ AgNP-Cysteine...	21
ภาพประกอบ 9 การทำงานเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัด Cr^{3+} ของ Tartrate-capped AgNPs.....	22
ภาพประกอบ 10 การเปลี่ยนสีของสารละลาย AgNPs/TA เมื่อเติมสารละลาย Cr(III) และสเปกตรัมของ AgNPs/TA ที่ตอบสนองต่อไอออนโลหะแต่ละชนิด	23
ภาพประกอบ 11 แผนภาพการรวมตัวของ Cit-AgNPs เมื่อหมู่ไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิลของ Citrate บริเวณพื้นผิวอนุภาคนาโนเงินเกิดอันตรกิริยากับ Cr^{3+}	24
ภาพประกอบ 12 การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย 4-NBT-4-MBA-AgNPs เมื่อเติมไอออนโลหะแต่ละชนิด (ก) ไม่เติม EDTA (ข) เติม EDTA	25
ภาพประกอบ 13 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย และค่า Absorption ratio (A_{511}/A_{403}) ของ INAH-based AgNPs เมื่อเติม Cr^{3+} เปรียบเทียบกับไอออนบวกชนิดอื่น ๆ	26
ภาพประกอบ 14 เปรียบเทียบความสามารถในการตรวจจับ Cr^{3+} ระหว่าง Cit-AgNPs และ INA-Cit-AgNPs (Co-functionalized AgNPs)	27

ภาพประกอบ 15 (ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย MA-AgNPs, 4-MBA-AgNPs และ 4-MBA-MA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (ข) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ 4-MBA-MA-AgNPs กับ Mn^{2+} เปรียบเทียบกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ.....	28
ภาพประกอบ 16 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ AgNCs-Capt.....	29
ภาพประกอบ 17 (ก) ลักษณะของสารละลาย TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ และ (ข) สเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ TA-AgNPs.....	38
ภาพประกอบ 18 (ก) ลักษณะของสารละลาย EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ และ (ข) สเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ EDTA-AgNPs.....	38
ภาพประกอบ 19 (ก) ลักษณะของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ และ (ข) สเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ TA-EDTA-AgNPs.....	40
ภาพประกอบ 20 (ก) ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ของอนุภาคนาโนเงินชนิด TA-EDTA-AgNPs และ (ข) การกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้.....	40
ภาพประกอบ 21 สเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนรังสี IR ของ (ก) กรดแทนนิก (ข) อีดีทีเอ และ (ค) TA-EDTA-AgNPs ตามลำดับ.....	41
ภาพประกอบ 22 สเปกตรัมของ TA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร.....	43
ภาพประกอบ 23 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมสารละลายไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร	43
ภาพประกอบ 24 สเปกตรัมของ TA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร.....	45
ภาพประกอบ 25 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมสารละลายไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร	45
ภาพประกอบ 26 สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs และ (ข) ค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตรของ TA-EDTA-AgNPs ที่วัดได้ภายในระยะเวลา 30 วัน	46

ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมของสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงของ TA-EDTA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายของ Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 0 – 350 ไมโครลิตร.....	48
ภาพประกอบ 28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงที่ลดลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ในช่วง 6.5×10^{-5} ถึง 1.5×10^{-4} โมลต่อลิตร.....	48
ภาพประกอบ 29 ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ของ (ก) สารละลายอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ก่อนเติม Cr^{3+} และ (ข) หลังเติม Cr^{3+} แสดงการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน	49
ภาพประกอบ 30 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ในการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ที่ถูกเหนี่ยวนำโดย Cr^{3+} ในสารละลาย.....	50
ภาพประกอบ 31 (ก) แสดงสีของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs และ (ข) สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs ก่อนเติม Cr^{3+} ในช่วง pH 1.0 – 9.0	52
ภาพประกอบ 32 (ก) แสดงสีของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs และ (ข) สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs หลังเติม Cr^{3+} ในช่วง pH 1.0 – 9.0	53
ภาพประกอบ 33 ค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของ TA-EDTA-AgNPs หลังเติมสารละลาย Cr^{3+} ในช่วง pH 1.0 – 9.0	54
ภาพประกอบ 34 (ก) ค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร ของสารผสมระหว่าง TA-EDTA-AgNPs และ Cr^{3+} ที่ความเข้มข้น 1, 3, 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ในช่วงเวลาแตกต่างกัน (1, 3, 5, 7, 10, 12 และ 15 นาที).....	55
ภาพประกอบ 35 กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 nm ที่ลดลงของ TA-EDTA-AgNPs และความเข้มข้นของ Cr^{3+} ในช่วง 1.5 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร	58

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

โครเมียมเป็นธาตุทรานซิชัน มีลักษณะเป็นสีเงิน ผิวมันวาว ในธรรมชาติสามารถพบได้ทั้งในหิน ดิน ตะกอน แหล่งน้ำ รวมถึงพืชชนิดต่าง ๆ ซึ่งมักรวมอยู่กับธาตุอื่น ๆ ในรูปของเกลือโครเมียม และสามารถพบโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันแตกต่างกันได้ตั้งแต่ 0 จนถึง +6 แต่โดยทั่วไปมักพบในรูปของ Cr^{3+} (เลขออกซิเดชันเท่ากับ +3) และ CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (เลขออกซิเดชันเท่ากับ +6) เนื่องจากเป็นรูปที่มีความเสถียรในธรรมชาติ (Rakhunde, Deshpande, & Juneja, 2012) Cr^{3+} เป็นธาตุที่มีความจำเป็นต่อร่างกาย เนื่องจากทำหน้าที่เป็นโคแฟกเตอร์ ที่ช่วยกระตุ้นการทำงานของอินซูลิน ในการควบคุมระดับน้ำตาลในเลือด อีกทั้งยังมีบทบาทสำคัญในกระบวนการเมแทบอลิซึมของคาร์โบไฮเดรต ไขมัน และโปรตีน (N. Zhang, Suleiman, He, & Hu, 2008) ทำให้ในปัจจุบัน ยาและผลิตภัณฑ์เสริมอาหารหลายประเภทมักมี Cr^{3+} เป็นองค์ประกอบ ซึ่งอยู่ในรูปของโครเมียมคีเลต (Cefalu & Hu, 2004) อย่างไรก็ตาม หากร่างกายได้รับปริมาณของ Cr^{3+} มากเกินไป สามารถส่งผลให้เกิดความผิดปกติของร่างกายได้ อาทิ ผิวหนังอักเสบ ระบบทางเดินหายใจอักเสบ เกิดแผลพุพองที่กระเพาะและลำไส้ ตับและไตได้รับความเสียหาย เนื่องจากลักษณะทางพันธุกรรมเกิดการเปลี่ยนแปลง จนนำไปสู่การเกิดโรคมะเร็ง โดยเฉพาะมะเร็งปอด และมะเร็งผิวหนัง (วีณา ชูโชติ และ มงคล เพ็ญสายใจ, 2543) ทั้งนี้เนื่องจาก Cr^{3+} สามารถจับตัวกับดีเอ็นเอ และทำให้เกิดการทำลายองค์ประกอบภายในเซลล์ของสิ่งมีชีวิต (Glinsmann & Mertz, 1966) ดังนั้นการตรวจสอบและควบคุมปริมาณ Cr^{3+} ในธรรมชาติและในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ โดยอาศัยวิธีการตรวจวัดที่สะดวก รวดเร็ว และมีความจำเพาะเจาะจงจึงเป็นสิ่งจำเป็น

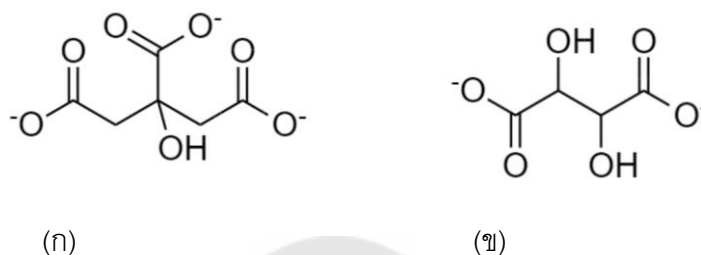
การตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ Cr^{3+} อย่างมีประสิทธิภาพสามารถใช้เครื่องมือเหล่านี้ได้ อาทิ Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) (Miller-Ihli, 1996), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (Oktor, Yilmaz, Türker, & Erkus-Duman, 2008), ICP-Mass Spectrometry (MS) (Thompson & Houk, 1986) และ X-Ray Fluorescence (XRF) (Rajib et al., 2016) ซึ่งเทคนิคส่วนใหญ่เหล่านี้ มีข้อจำกัดในด้านการเตรียมตัวอย่างที่ค่อนข้างนาน การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์จำเป็นต้องอาศัยผู้ที่มีทักษะการใช้เครื่องมือขั้นสูง เครื่องมือมีขนาดใหญ่และราคาแพง จึงไม่สามารถประยุกต์ใช้งานจริงกับ

ภาคสนามได้ รวมไปถึงความยุ่งยากในการติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณของเครื่องมือ เนื่องจากผู้วิเคราะห์ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ด้วยตาเปล่า

Colorimetric sensor เป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้งานได้ง่าย รวดเร็ว โดยจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม Colorimetric sensor ส่วนใหญ่มักเป็นรีเอเจนต์ที่มีการสังเคราะห์หลายขั้นตอน ใช้สภาวะที่รุนแรง ทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตที่ต่ำ ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้มักไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมทั้งในขั้นตอนการสังเคราะห์และการทำให้บริสุทธิ์ และที่สำคัญ Colorimetric sensor เหล่านี้ไม่ละลายน้ำ ทำให้มีความยุ่งยากในการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างที่เป็นน้ำ นอกจากนี้ Colorimetric sensor บางชนิดไม่มีความจำเพาะเจาะจงกับสารที่สนใจ จึงส่งผลให้เกิดการรบกวนต่อสัญญาณในการตรวจวัดได้ (Weerasinghe, Schmiesing, & Sinn, 2009; Wu et al., 2014; Xue, Zheng, Fan, Liu, & Pu, 2015; H. Zhang et al., 2018; M. Zhang et al., 2019)

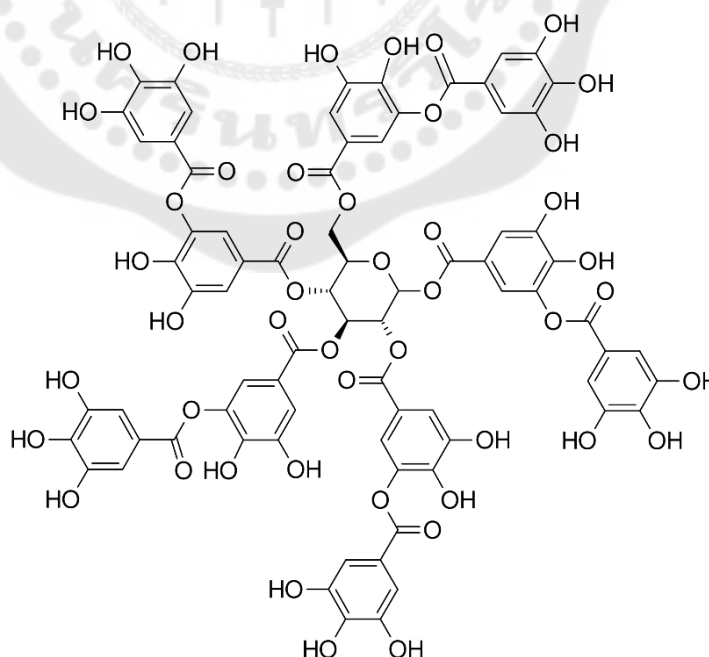
ปัจจุบันอนุภาคนาโนของโลหะ เช่น ทองแดง ทองคำ และเงิน กำลังได้รับความนิยมและถูกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีกับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ในรูปแบบที่แตกต่างกัน เพราะเป็นเทคนิคที่ใช้งานได้ง่าย ราคาถูก ไม่ใช้สภาวะที่รุนแรงในการสังเคราะห์ และสามารถตรวจวัดไอออนบวกได้อย่างจำเพาะเจาะจง คุณสมบัติที่น่าสนใจของอนุภาคระดับนาโนนี้ คือ สมบัติเชิงแสง ที่มองเห็นสีที่เปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance (SPR) ที่มีการเหนี่ยวนำให้เกิดแถบการดูดกลืนของอนุภาคนาโนในช่วงความยาวคลื่นวิสิเบิลไลต์ (ณัฐพันธุ์ ศุภกา, 2549) และอนุภาคนาโนยังมีสีที่หลากหลายโดยขึ้นอยู่กับ ขนาด รูปร่าง หรือตัวล้อมรอบอนุภาคนาโนนั้น ๆ จากคุณสมบัติดังกล่าวจึงทำให้อนุภาคนาโนเหมาะสมในการใช้เป็น Colorimetric sensor สำหรับตรวจวัดไอออนบวกชนิดต่าง ๆ รวมถึงโครเมียมไอออน โดยเฉพาะอนุภาคนาโนเงินซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Molar extinction coefficient) ที่สูง ทำให้มีความไวในการตรวจวัดต่อสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำได้ดี (Wei et al., 2018) โดยหลักการทำงานของอนุภาคนาโนเงินจะอาศัยการเปลี่ยนสีของสารละลาย อันเนื่องมาจากการรวมตัวกัน (Aggregation) ของอนุภาคนาโน เมื่อบริเวณพื้นผิวเกิดอันตรกิริยากับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ทั้งนี้ความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการตรวจวัดนั้น มีปัจจัยหลักมาจากการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย Stabilizing agent ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้อย่างจำเพาะเจาะจง ยกตัวอย่าง เช่น งานวิจัยของ Kailasa และคณะ (Kailasa, Chandel, Mehta, & Park, 2018) โดยดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย Citrate ทำให้สามารถตรวจวัดได้เฉพาะ

Cr^{3+} ในตัวอย่างเท่านั้น หรืองานวิจัยของ Xu และคณะ อนุภาคนาโนเงินที่ใช้ Tartrate เป็น Stabilizing agent ก็สามารตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างได้อย่างจำเพาะเจาะจง เช่นเดียวกัน (Xu, Dong, Jiang, & Zhu, 2013)



ภาพประกอบ 1 (ก) โครงสร้างของ citrate และ (ข) tartrate

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ตัวตัดแปลงพื้นผิวที่เหมาะสมสำหรับ Cr^{3+} มักจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และคาร์บอนิล (C=O) เป็นองค์ประกอบ เช่น Citrate และ Tartrate เป็นต้น กรดแทนนิก (Tannic acid, TA) จัดเป็นอนุพันธ์ของไฮโดรไลซ์แทนนินที่สกัดได้จากพืชชนิดต่าง ๆ โครงสร้างของแทนนิกประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำตาลกลูโคสบริเวณตรงกลางที่สร้างพันธะกับคาร์บอนอะตอมของพอลิแกลลอล (Polygalloyloylester chain) ดังภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 โครงสร้างของกรดแทนนิก

ด้วยลักษณะโครงสร้างของกรดแทนนิก ที่มีหมู่ -OH และมีหมู่ C=O เป็นจำนวนมาก จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจมาพิจารณาในการใช้เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิวสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่มีความจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันทั้งสองสามารถให้คู่อิเล็กตรอนแก่อะตอมของโลหะที่มีออร์บิทัลว่างได้ (Ranoszek-Soliwoda et al., 2017) กรดแทนนิกยังมีบทบาทสำคัญในการช่วยให้อนุภาคนาโนเงินมีความเสถียร และมีการกระจายตัวในสารละลายได้ดี (Lopes et al., 2018) นอกจากนี้มีการรายงานเกี่ยวกับการใช้ตัวดัดแปลงพื้นผิวในลักษณะของ Co-stabilizing agent ในการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน ทำให้อนุภาคนาโนเงินมีความเสถียรและความจำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น เช่น งานวิจัยของ Zhou และคณะ (Zhou et al., 2012) ได้มีการศึกษาและพัฒนาอนุภาคนาโนเงินสำหรับตรวจวัดปริมาณ Mn^{2+} โดยทำการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย 4-Mercaptobenzoic acid และ Melamine ที่สามารถตรวจวัด Mn^{2+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจงเท่านั้น หรือในงานวิจัยของ Feng และคณะ (Feng, Jin, Huang, & Wu, 2017) ที่ได้ศึกษาการทำงานร่วมกันของ Adenosine monophosphate และ Sodium dodecyl sulfonate ในการตรวจวัดปริมาณของ Ni^{2+} พบว่าสามารถเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัด Ni^{2+} ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ซึ่งโมเลกุลที่สามารถทำหน้าที่เป็น Co-stabilizing agent นั้นจะต้องมีคุณสมบัติเป็น Chelating agent ที่ช่วยเพิ่มความเสถียรของอนุภาคนาโนและความจำเพาะเจาะจงต่อโลหะที่สนใจได้ Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) จัดเป็นหนึ่งในโมเลกุลที่มีสมบัติดังกล่าวด้วยเช่นเดียวกัน โดยสามารถให้คู่อิเล็กตรอนแก่โลหะ และเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียรได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA เพื่อใช้เป็น Colorimetric sensor สำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} โดยคาดหวังว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์จะสามารถตรวจวัดโครเมียมไอออนได้อย่างจำเพาะเจาะจง มีประสิทธิภาพ และความไวสูง ตรวจวัดได้ในระดับความเข้มข้นต่ำ รวมทั้งสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน

ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA-AgNPs

2. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+} เป็นต้น
3. เพื่อศึกษาสมบัติของ TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ทั้งก่อนและหลังการจับกับ Cr^{3+} ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี
4. เพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร

ความสำคัญของงานวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ที่มีความจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} ได้
2. สามารถใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวที่สังเคราะห์ขึ้น เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหารได้

ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบต่าง ๆ ดังนี้
 - 1.1 สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก ได้เป็น TA-AgNPs
 - 1.2 สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย EDTA ได้เป็น EDTA-AgNPs
 - 1.3 สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA-AgNPs
2. พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้
 - 2.1 ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) สำหรับระบุการกระจายตัว รวมถึงขนาดของอนุภาคนาโนเงินในสารละลาย
 - 2.2 ใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี สำหรับตรวจสอบการเกิด Surface plasmon resonance ของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น
 - 2.3 ใช้เทคนิค FTIR สำหรับระบุหมู่ฟังก์ชันของตัวดัดแปลงพื้นผิวนบนอนุภาคนาโนเงิน
3. ศึกษาและเปรียบเทียบความจำเพาะเจาะจงกับไอออนชนิดต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น ดังนี้

3.1 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+}

3.2 ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+}

4. ศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิค ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

5. ศึกษา pH และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}

6. ศึกษาการรบกวนของไอออนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- และ NO_3^- ที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}

7. ศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัด ปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่าง ดังนี้

7.1 หาช่วงความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่ TA-EDTA-AgNPs สามารถตรวจวัดได้ โดยการสร้างกราฟมาตรฐาน

7.2 หาค่าขีดจำกัดต่ำสุด (Limit of detection, LOD) ที่ TA-EDTA-AgNPs สามารถ ตรวจวัด Cr^{3+} ได้

7.3 หาปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างผลิตภัณฑ์เสริมอาหารและร้อยละส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) จากวิธีวิจัย และเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน

บทที่ 2

ทบทวนวรรณกรรม

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และ EDTA เพื่อตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ซึ่งผู้วิจัยได้ศึกษา ทบทวนเอกสารวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง ดังต่อไปนี้

1. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครเมียม
 - 1.1 ความสำคัญของโครเมียม
 - 1.2 วิธีการตรวจวัดปริมาณโครเมียม
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคนาโนเงิน
 - 2.1 อนุภาคนาโนเงิน
 - 2.2 ปรากฏการณ์เซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์
 - 2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน
 - 2.4 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงิน
 - 2.5 การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครเมียม

1.1 ความสำคัญของโครเมียม

โครเมียม (Chromium) มีสัญลักษณ์ทางเคมีคือ Cr โครเมียมมีรากศัพท์เดิมมาจากภาษากรีก คำว่า โครม หมายถึงสี จัดเป็นธาตุทรานซิชัน ที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 24 และมีมวลอะตอมเท่ากับ 51.9961 มีลักษณะสีเงิน มันวาว มีจุดหลอมเหลว และจุดเดือดที่อุณหภูมิเท่ากับ 1,907 และ 2,671 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในธรรมชาติโครเมียมมักรวมตัวอยู่กับธาตุชนิดอื่นในรูปของเกลือ และสามารถพบโครเมียมที่มีเลขออกซิเดชันแตกต่างกันได้ตั้งแต่ 0 จนถึง +6 แต่โดยทั่วไปมักพบในรูปของ Cr^{3+} (เลขออกซิเดชันเท่ากับ +3) และ CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (เลขออกซิเดชันเท่ากับ +6) เนื่องจากเป็นรูปที่มีความเสถียรในธรรมชาติ ด้วยความแข็งแรงและทนทานต่อการเกิดสนิม จึงมีการใช้โครเมียมกันอย่างแพร่หลายในงานด้านชุบโลหะ ในอุตสาหกรรมเครื่องใช้ไฟฟ้า ชิ้นส่วนยานยนต์ หรือใช้ทำโลหะผสม เหล็กกล้าไร้สนิม ที่มีคุณสมบัติให้ความแข็งแรงและทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมีได้ดี นอกจากนี้สารประกอบของโลหะชนิดนี้ยังนิยมนำมาใช้ในด้านการฟอกหนัง และสีย้อม รวมไปถึงในอุตสาหกรรม

เครื่องแก้ว ที่มักมีการเติมสารประกอบโครเมียมลงในเนื้อแก้ว เพื่อเพิ่มสีส้มและทำให้เกิดความเงางามได้ (ชนัดต์ โชคเจริญรัตน์, 2560)

นอกจากนี้ในทางชีวภาพ โครเมียมที่มีความสำคัญต่อร่างกายอยู่ในรูปของ Cr^{3+} เท่านั้น โดย Cr^{3+} มีส่วนช่วยในการทำงานของเอนไซม์ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการเผาผลาญของน้ำตาล ไขมัน และโปรตีน ซึ่งช่วยรักษาสมดุลของน้ำตาลในร่างกายของผู้ที่เป็นเบาหวาน รวมไปถึงเด็กที่ขาดสารอาหาร ทำให้มีการใช้ Cr^{3+} มาเป็นองค์ประกอบในอาหารเสริมอย่างแพร่หลาย การขาด Cr^{3+} จะส่งผลให้พิษของผู้ป่วยสารตะกั่วมีความรุนแรงสูงขึ้น โครเมียมและสารประกอบของโลหะชนิดนี้สามารถเข้าสู่ร่างกายหลายช่องทาง ทั้งนี้ขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ชนิดของวาเลนซ์ ความสามารถในการละลายน้ำขนาดของอนุภาคและอื่น ๆ (Rakhunde et al., 2012)

ในทางกลับกัน ปัจจุบันภาคอุตสาหกรรมมีการใช้สารประกอบโครเมียมในกระบวนการผลิตที่เพิ่มสูงขึ้น อันเนื่องมาจากการขยายตัวอย่างรวดเร็วทางเศรษฐกิจของประเทศไทย ทำให้น้ำทิ้งจากโรงงานมีปริมาณโครเมียมในรูปของไอออนต่าง ๆ เป็นจำนวนมาก เมื่อน้ำทิ้งจากโรงงานถูกระบายลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ จึงสามารถก่อให้เกิดการปนเปื้อน ซึ่งหากร่างกายได้รับในปริมาณที่มากเกินไป จะก่อเกิดการทำงานที่ผิดปกติของเซลล์เม็ดเลือดแดง นอกจากนี้ CrO_4^{2-} และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ จัดเป็นสารก่อมะเร็ง และยังมีสมบัติเป็น Oxidizing agent จึงสามารถกัดกร่อนเนื้อเยื่อต่าง ๆ ได้ และจับตัวกับโปรตีนและกรดนิวคลีอิก ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่ผิดปกติไป เช่นเดียวกันกับการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม พืชจะมีการเจริญเติบโตช้าลง หากได้รับโครเมียมในปริมาณสูง และด้วยความคงทนในในธรรมชาติจึงเป็นไปได้ว่า จะเกิดการสะสมในสัตว์น้ำ (จิระฉัตร ศรีแสน, 2560)

จากผลกระทบทั้งต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมของโครเมียม ที่เกิดจากการระบายน้ำทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้การวิเคราะห์หาปริมาณไอออนของโครเมียมมีความสำคัญอย่างมาก จนนำไปสู่การพัฒนาวิธีการตรวจวัดไอออนของโครเมียมในรูปแบบที่หลากหลาย เครื่องมือที่ใช้จึงจำเป็นจะต้องพัฒนาให้มีประสิทธิภาพ ใช้งานง่าย รวดเร็ว มีความจำเพาะเจาะจงสูง สามารถวิเคราะห์ผลได้อย่างถูกต้องแม่นยำ รวมถึงสามารถใช้งานได้จริงในภาคสนาม

1.2 วิธีการตรวจวัดปริมาณโครเมียม

เทคนิคและเครื่องมือสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} รวมถึงไอออนของโลหะอื่น ๆ ในสารตัวอย่าง ได้มีการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพและมีความหลากหลายตามการใช้งานที่แตกต่างกัน โดยผู้วิจัยได้ทำการศึกษางานวิจัย และจำแนกเทคนิคการตรวจวัดเป็น 2 เทคนิคหลัก ได้แก่

อะตอมมิก สเปกโทรสโกปี (Atomic spectroscopy) และเซ็นเซอร์ทางเคมีที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงของสี (Colorimetric sensor) โดยรายละเอียดและหลักการทำงานของแต่ละเทคนิค มีดังนี้

1.2.1 อะตอมมิกสเปกโทรสโกปี (Atomic spectroscopy)

โดยทั่วไป เทคนิคอะตอมมิกสเปกโทรสโกปี จะหมายถึง Atomic absorption, emission และ Fluorescence ซึ่งแต่ละอะตอมจะประกอบด้วยนิวเคลียสที่ล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอน ธาตุทุกชนิดจะมีอิเล็กตรอนที่ติดอยู่กับนิวเคลียสด้วยจำนวนที่จำเพาะ อิเล็กตรอนจะมีการจัดเรียงตัวอยู่ในสถานะที่เสถียร หรือที่เรียกว่า สถานะพื้น (Ground state) เมื่ออิเล็กตรอนชั้นนอกในสถานะพื้นได้รับพลังงานจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ย้ายไปยังสถานะใหม่ หรือสถานะกระตุ้น (Excited state) ซึ่งเป็นระดับชั้นพลังงานที่ไม่เสถียร ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นตกกลับลงมายังชั้นที่มีความเสถียรมากกว่า และพลังงานบางส่วนจะถูกปลดปล่อยออกมาในรูปของแสง โดยกระบวนการที่อิเล็กตรอนเกิดการกระตุ้นและปลดปล่อยพลังงานกลับมายังสถานะพื้นนี้ถูกนำมาใช้เป็นหลักการพื้นฐานของเทคนิคนี้ ในปัจจุบันเทคนิคอะตอมมิก สเปกโทรสโกปีมีการนำมาใช้ในการตรวจหาปริมาณของโลหะหนัก รวมถึงโครเมียมในตัวอย่าง อย่างแพร่หลาย เช่น อาทิ Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) (Miller-Ihli, 1996), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (Oktor et al., 2008), ICP-Mass Spectrometry (MS)(Thompson & Houk, 1986) และ X-Ray Fluorescence (XRF) (Rajib et al., 2016) เทคนิคเหล่านี้ มีจุดเด่นคือสามารถวัดสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้อย่างจำเพาะเจาะจง และมีสภาพไว (Sensitivity) สูงทำให้ตรวจวัดสารที่มีความเข้มข้นต่ำได้ดี แต่ในทางกลับกัน เทคนิคดังกล่าว จำเป็นต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญที่มีทักษะขั้นสูงในการปฏิบัติ การเตรียมตัวอย่างค่อนข้างใช้ระยะเวลานาน การติดตามผลการเปลี่ยนแปลงสัญญาณนั้นมีความยุ่งยาก นอกจากนี้ด้วยเครื่องมือที่มีขนาดใหญ่ และราคาแพง ทำให้ไม่สามารถลงใช้งานจริงกับภาคสนามได้

1.2.2 เซ็นเซอร์ทางเคมีที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงของสี (Colorimetric sensor)

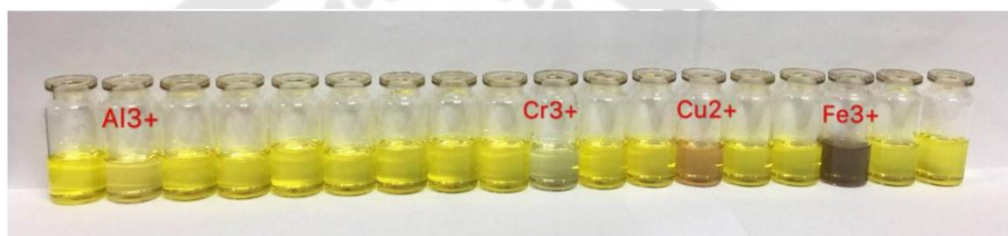
การวิเคราะห์โลหะหนักด้วยเซ็นเซอร์ทางเคมี เป็นวิธีการที่อาศัยการเปลี่ยนสีของสารเชิงซ้อนก่อนทำการวิเคราะห์ โดยการใช้รีเอเจนต์ที่แตกต่างกันในการตรวจจับกับสารที่สนใจ การวิเคราะห์รูปแบบนี้จะสามารถให้ผลในเชิงปริมาณ รวมถึงการระบุโครงสร้างของสารได้ ซึ่งมักใช้รีเอเจนต์จำพวกสารอนินทรีย์เพื่อตรวจวัดโลหะต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น ใช้ไฮโดรไซด์สำหรับตรวจวัด Fe, Co และ Mo หรือการใช้ Hydrogen peroxide สำหรับโลหะ Ti, V และ Cr เทคนิคที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับการตรวจวัดเชิงแสง คือ เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี และเทคนิคฟลูออโร สเปกโทรสโกปี โดยสารเชิงซ้อนของสารตัวอย่างกับรีเอเจนต์ จะถูกบรรจุในคิวเวตต์ และทำการฉายรังสีช่วงยูวี และรังสีในช่วงที่ตามองเห็น สารเชิงซ้อนจะเกิดการดูดกลืน

แสงในช่วงความยาวคลื่นที่จำเพาะ โดยแสงที่ไม่ได้ถูกดูดกลืนจะถูกตรวจจับโดย Photomultiplier tube detection ซึ่งความเข้มข้นของสารจะแปรผันตามปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืน หรือปริมาณโลหะในสารตัวอย่างที่ทำการตรวจวิเคราะห์ ข้อดีของการวิเคราะห์ด้วยเซ็นเซอร์ทางเคมี คือ สามารถตรวจวัดสารได้อย่างหลากหลาย มีสภาพไวในการตรวจวิเคราะห์สูง (ให้ค่า LOD ที่ต่ำ) และเป็นเทคนิคที่วิเคราะห์สารตัวอย่างได้สะดวก เนื่องจากผู้วิเคราะห์สามารถมองเห็นสีที่เปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าได้อย่างชัดเจน ในทางกลับกัน พบว่าเทคนิคดังกล่าวมีการเตรียมตัวอย่างและกระบวนการขณะตรวจวิเคราะห์ที่ยังค่อนข้างใช้เวลานาน นอกจากนี้รีเอเจนต์ที่ใช้มักมีการเตรียมที่ค่อนข้างยุ่งยากหลายขั้นตอน และขาดความจำเพาะเจาะจงกับสารที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ ทำให้เกิดสัญญาณรบกวนได้ง่าย (Zeiner, 2007)

Wu และคณะ ได้รายงานผลการศึกษาค้นคว้าการใช้ Naphthalimide และ BINOL (NP-B) ทำหน้าที่เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} โดยใช้ [1,1'-binaphthalene] และ 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ NP-B ทำการวัดค่าการวาวแสง (Fluorescent) ของ NP-B ในสารละลาย THF/ H_2O (85/15, v/v) ผลการศึกษาค้นคว้าพบว่า NP-B สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cr^{3+} อันเนื่องมาจากกระบวนการ Internal charge transfer (ICT) ระหว่างรีเอเจนต์กับไอออนโลหะ ส่งผลให้สารละลายไม่มีสีเปลี่ยนเป็นสีม่วงเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น วัดค่าการวาวแสงได้ที่ 498 นาโนเมตร โดยค่าความเข้มของการวาวแสงที่วัดได้จะแปรผันตรงกับปริมาณความเข้มข้นของ Cr^{3+} ซึ่งมีช่วงความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่ตรวจวัดได้อยู่ที่ 20 – 140 μM และมีค่า LOD อยู่ที่ 0.20 μM (Wu et al., 2014)

เช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ Zhang และคณะ ที่ได้รายงานเกี่ยวกับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ด้วย PFLH (Poly(N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)-L-histidine)) ทำการสังเคราะห์ PFLH โดยใช้สารผสมของ Boron trifluoride diethyl etherate และ Dichloromethane เป็นสารตั้งต้น สังเคราะห์ผ่านกระบวนการ Electro-polymerization และใช้เครื่องมือ ได้แก่ ^1H NMR, FTIR และ Quantum chemical calculations ในการตรวจสอบโครงสร้างของ PFLH จากการศึกษาค้นคว้าพบว่า PFLH สามารถตรวจจับ Cr^{3+} โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเกิดการวาวแสงได้ที่ 405 นาโนเมตร โดยพบว่าให้สัญญาณความเข้มของการวาวแสงที่มีปริมาณต่ำ โดยเปรียบเทียบกับวิธีการตรวจวัด Cr^{3+} กราฟมาตรฐานให้ค่าความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นของ Cr^{3+} เท่ากับ 5.1 nM ถึง 25 μM และมีค่า LOD เท่ากับ 1.7 nM (H. Zhang et al., 2018)

จากการรายงานการใช้ Schiff base สำหรับเป็น fluorescence-colorimetric chemosensor นำ 2-hydroxy-5-[(2-hydroxy-1-naphthyl) methylideneamino]benzoic acid (H_3L) Schiff base ที่สังเคราะห์ได้ สามารถตรวจวัดไอออนของโลหะได้ 4 ชนิด ดังนี้ Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} และ Al^{3+} โดยจากผลการวิจัยพบว่า เมื่อเติม Cr^{3+} , Cu^{2+} หรือ Fe^{3+} ใน H_3L ใน DMF/ H_2O สารละลายมีการเปลี่ยนสีที่แตกต่างกัน ดังภาพประกอบ 3 ในขณะที่การเติม Fe^{3+} หรือ Al^{3+} มีผลทำให้สารละลาย H_3L ใน DMF/ H_2O แสดงการวาวแสงที่แตกต่างกัน ทำให้ H_3L ที่สังเคราะห์ได้ สามารถใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีที่มีค่า LOD ในการตรวจวัด Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} เท่ากับ 3.37×10^{-7} M, 4.65×10^{-7} M, 3.58×10^{-7} M และ 4.89×10^{-7} M ตามลำดับ (M. Zhang et al., 2019)



ภาพประกอบ 3 แสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย H_3L ใน DMF/ H_2O เมื่อเติมไอออนของโลหะที่แตกต่างกัน

ที่มา : Zhang, M., Gong, L., Sun, C., Li, W., Chang, Z., & Qi, D. (2019). A new fluorescent-colorimetric chemosensor based on a Schiff base for detecting Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 214, 7-13.

แม้ว่าเทคนิคการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ทั้งสองวิธีดังกล่าวจะมีจุดเด่นในด้านการตรวจวิเคราะห์หลากหลาย อย่างไรก็ตามยังพบจุดด้อยในด้านการเตรียมตัวอย่าง และการรบกวนสัญญาณการตรวจวัด ดังนั้นการศึกษาและประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนสำหรับเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี จึงเป็นทางเลือกใหม่ที่กำลังได้รับความนิยม และพัฒนาอย่างมากในปัจจุบัน

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอนุภาคนาโนเงิน

2.1 อนุภาคนาโนเงิน

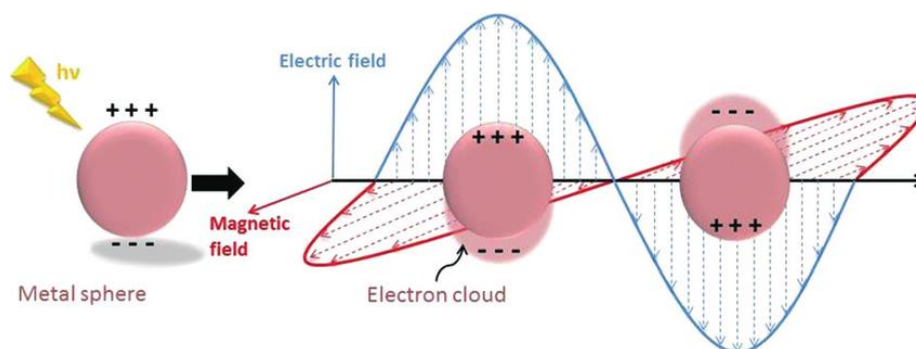
อนุภาคนาโนเงิน (Silver nanoparticles) เป็นอนุภาคของโลหะเงินที่มีขนาดเล็กมาก อยู่ในช่วง 1 – 100 นาโนเมตร ทำให้มีคุณสมบัติที่ต่างออกไปจากโลหะเงินขนาดใหญ่ ทั้งสมบัติทางกายภาพ เคมี และชีวภาพ คุณสมบัติพิเศษของอนุภาคนาโนเงินนี้ ได้แก่ 1) มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมี 2) สมบัติเชิงแสงอันเนื่องมาจากปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance) ที่สลายตัวของอนุภาคนั้นสามารถเกิดการเปลี่ยนสีได้ตามขนาด รูปร่าง และสภาวะแวดล้อม ทำให้ถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านไบโอเซ็นเซอร์ 3) มีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Molar extinction coefficients) ที่สูงกว่าสีย้อมประเภทสารประกอบอินทรีย์ทั่วไปที่สามารถนำมาใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปี ซึ่งมีสภาพไวในการตรวจวิเคราะห์มากยิ่งขึ้น และ 4) คุณสมบัติอื่น ๆ เช่น การเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ รวมถึงความสามารถในการยับยั้งจุลินทรีย์ในผลิตภัณฑ์สิ่งทอ อุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น (กานต์พิมล กรไพร และ ธิรา ภัทรมานนท์, 2560; สอนง เอกสิทธิ์, 2558, มีนาคม)

2.2 ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอนเรโซแนนซ์

การมองเห็นสีของวัตถุทั่วไป วัตถุที่มีลักษณะทึบแสง มีแสงขาว (คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า) ตกกระทบ แล้ววัตถุนั้นมีการดูดกลืนแสงขาวบางส่วน ทำให้ส่วนของสีที่ตามองเห็นนั้น เป็นแสงขาวที่ไม่ได้ถูกดูดกลืน ในขณะที่อนุภาคนาโนของวัตถุชนิดเดียวกันมักให้สีที่แตกต่างไป ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ “เรโซแนนซ์พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR)”

ปรากฏการณ์ดังกล่าว เป็นสมบัติทางแสงของอนุภาคโลหะที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยเฉพาะโลหะมีตระกูล เช่น ทองคำ เงิน หรือทองแดง เป็นต้น เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือแสง ตกกระทบลงบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน จะทำให้อิเล็กตรอนบริเวณแถบเหนี่ยวนำ (Conduction band) ของอนุภาคได้รับพลังงานและเกิดการสั่น (Oscillation) ซึ่งเรียกระบวนการนี้ว่ากระบวนการควอนไทซ์ (Quantized) ซึ่งเกิดบริเวณรอยต่อของโลหะกับสารไดอิเล็กทริก เช่น อากาศ ดังภาพประกอบ 4 โดยเกิดในลักษณะของการสั่นพ้องเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นมีความถี่เท่ากับความถี่ในการสั่นของอิเล็กตรอน (Plasmon frequency) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของยอดคลื่น รวมถึงความกว้างของสเปกตรัมพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนั้น ๆ ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงที่มีความถี่เฉพาะเจาะจง เป็นผลให้อนุภาค

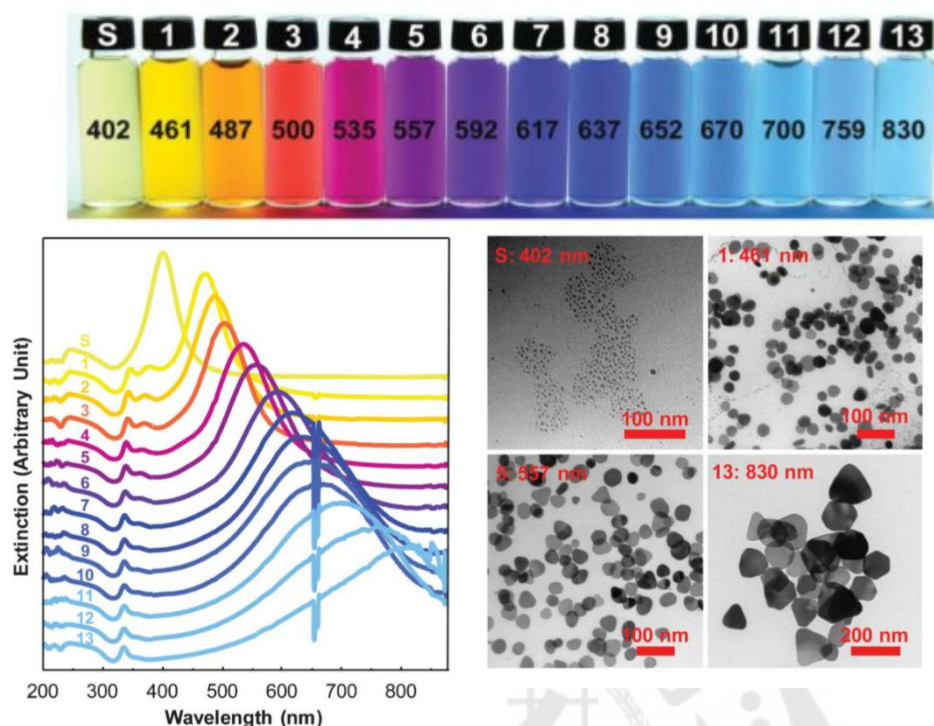
นาโนมีสีที่แตกต่างออกไปจากโลหะแบบก้อน (Bulk metals) (Petryayeva & J Krull, 2011; ญัฐพันธุ์ ศุภกา, 2549)



ภาพประกอบ 4 การเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (SPR) บริเวณพื้นผิวของอนุภาคโลหะ เมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาตกกระทบ

ที่ ม า : Peiris, S., McMurtrie, J., & Zhu, H. (2015). Metal nanoparticle photocatalysts: Emerging processes for green organic synthesis. *Catal. Sci. Technol.*, 6.

ตัวอย่างเช่น โลหะเงินที่โดยทั่วไปสีเทามันวาว แต่เมื่ออนุภาคของโลหะเงินถูกจำกัดให้อยู่ในระดับนาโนเมตร ทำให้เกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ แสงที่ถูกดูดกลืนจึงเปลี่ยนแปลงไปอยู่ในช่วงแสงสีน้ำเงิน ทำให้มองเห็นอนุภาคนาโนของเงินเป็นสีเหลืองทองแทน ทั้งนี้ยังพบว่า คุณสมบัติเชิงแสงดังกล่าวสามารถเปลี่ยนแปลงได้ โดยขึ้นกับการควบคุมขนาด รูปร่าง รวมถึงสารเคมีที่แวดล้อมอนุภาคนาโนนี้ให้เป็นไปตามลักษณะที่ต้องการ ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 แสดงสีของสารละลาย AgNPs และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงจากปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอน เรโซแนนซ์ของ AgNPs ที่มีขนาดแตกต่างกัน

ที่มา : Parnklang, T., Lertvachirapaiboon, C., Pienpinijtham, P., Wongravee, K., Thammacharoen, C., & Ekgasit, S. (2013). H_2O_2 -triggered shape transformation of silver nanospheres to nanoprisms with controllable longitudinal LSPR wavelengths. *RSC Advances*, 3(31), 12886-12894.

2.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน

โดยทั่วไปอนุภาคนาโนเงินจะมีสมบัติทั้งทางเคมี และทางกายภาพ ที่เปลี่ยนแปลงไปจากโลหะเงิน ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของอนุภาค ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินจึงจำเป็นที่จะต้องทำการควบคุมขนาดของอนุภาคและรูปร่างของอนุภาค เพื่อให้สามารถนำอนุภาคนาโนที่ได้ไปใช้งานด้านต่าง ๆ ได้ตรงตามความต้องการ ทั้งนี้สามารถควบคุมได้โดยการกำหนดสภาวะในการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิในระหว่างการสังเคราะห์ ชนิดของสารให้ความคงตัว (Stabilizing agent) และตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) เป็นต้น ซึ่งปัจจุบันวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนมีหลายวิธี ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้แบ่งการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินเป็น 2 วิธีหลักตาม

วิธีการสังเคราะห์ เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางกายภาพ (Physical approach) และวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical approach) โดยมีรายละเอียดดังนี้

2.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical approach)

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีการทางกายภาพที่สำคัญคือ วิธีการระเหย-ควบแน่น (Evaporation-condensation) และการยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation) การสังเคราะห์แบบระเหย-ควบแน่น จะใช้เตาเผา (Tube furnace) ภายใต้ความดันบรรยากาศ ถึงแม้ว่าวิธีการนี้ จะได้ความบริสุทธิ์ของอนุภาคนาโนในปริมาณสูง รวมถึงมีขนาด รูปร่าง และปริมาณที่สามารถควบคุมได้ง่าย แต่ข้อเสียของวิธีการดังกล่าวคือต้องใช้พลังงานสูงและเวลาในการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างนาน รวมถึงเครื่องมือที่ใช้มีต้นทุนสูง สำหรับการยิงด้วยเลเซอร์ เป็นวิธีที่สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนได้ง่ายเช่นเดียวกัน แต่จำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความยาวคลื่นของเลเซอร์ที่ใช้ ความเข้มแสงเลเซอร์ การใช้สารลดแรงตึงผิว เป็นต้น (กานต์พิมล กรไกร และ ธินา ภัทรมานนท์, 2560)

2.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีทางเคมี (Chemical approach)

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีการทางเคมีเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมและเป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยทั่วไป เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ในปริมาณมาก ควบคุมขนาดและรูปร่างได้ง่าย ใช้สภาวะที่ไม่รุนแรง การสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีประกอบไปด้วยส่วนประกอบหลัก 3 ส่วนคือ 1) เกลือซิลเวอร์ (Silver salt) ซึ่งนิยมให้เป็น AgNO_3 2) ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ทำหน้าที่รีดิวซ์ Ag^+ ในสารละลายให้กลายเป็น Ag เช่น กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid), โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4), โซเดียมซิเตรต (Sodium citrate), และ N, N-dimethylformamide (DMF) เป็นต้น และ 3) สารให้ความคงตัว (Stabilizing agent) หรือ Capping agent เป็นสารให้ความคงตัวทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและป้องกันการรวมตัวกัน (Aggregation) ของอนุภาคนาโนเงิน ส่วนมากนิยมใช้สารจำพวกพอลิเมอร์ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly vinyl alcohol), พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol) เป็นต้น ตัวอย่างเช่น Shrivastava และคณะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน โดยใช้ NaBH_4 เป็นตัวรีดิวซ์ และใช้กรดทาทาริก (Tartaric acid) เป็นสารให้ความคงตัว สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr(III) และ Cr(VI) ในแหล่งน้ำและตัวอย่างผักได้ (Shrivastava, Sahu, Patra, Jaiswal, & Shankar, 2016) นอกจากนี้สารบางชนิดยังสามารถทำหน้าที่เป็นทั้งตัวรีดิวซ์และสารให้ความคงตัวได้ ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Asta และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ Trisodium citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) หยดลงในสารละลาย AgNO_3 เพื่อให้

เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ภายใต้ความร้อน ณ ที่เวลาแตกต่างกัน พบว่า ได้สารละลายอนุภาคนาโน ที่ช่วง 350 นาโนเมตร และอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้อยู่ระหว่าง 45-80 นาโนเมตร (Sileikaite, Puiso, Prosycevas, & Tamulevicius, 2009)

2.4 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงิน

สมบัติทางเคมี และสมบัติทางกายภาพของอนุภาคนาโนนั้นมีความสำคัญในการบ่งบอกถึงลักษณะพฤติกรรม การกระจายตัวในสารละลาย ความปลอดภัย รวมถึงประสิทธิภาพในการทำงาน ดังนั้นการตรวจสอบคุณลักษณะ (Characterization) ของอนุภาคนาโนเงินจึงจำเป็นอย่างมากเพื่อใช้ประเมินความสามารถและหน้าที่ของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินสามารถใช้เครื่องมือทางด้านการวิเคราะห์ที่หลากหลาย อาทิ UV-vis spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Dynamic light scattering (DLS), Transmission electron microscopy (TEM) และ Transmission electron microscopy (TEM) (Xi-Feng Zhang; et al, 2016) โดยผู้วิจัยได้ทำการรวบรวมรายละเอียดขั้นพื้นฐาน และหลักการทำงานของแต่ละเทคนิคในการตรวจวัดคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงิน เพื่อให้สอดคล้องต่อความเข้าใจ ดังนี้

2.4.1 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

เทคนิค UV-vis spectroscopy เป็นเทคนิคที่มีการนำมาใช้ประยุกต์ใช้สำหรับตรวจวัดคุณลักษณะของอนุภาคนาโนโดยใช้เป็นตัวติดตามการสังเคราะห์และความเสถียรของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น เนื่องจากอนุภาคนาโนเงินมีสมบัติเชิงแสงที่เป็นเอกลักษณ์ ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยาอย่างจำเพาะกับความยาวคลื่นค่า ๆ หนึ่งได้ นอกจากนี้ เทคนิค UV-vis spectroscopy ยังจัดเป็นเทคนิคด้านการตรวจวิเคราะห์ที่ใช้งานได้ง่าย ใช้เวลาในการตรวจวิเคราะห์น้อย มีสภาพไว และความจำเพาะเจาะจงต่ออนุภาคนาโนที่แตกต่างกัน อนุภาคนาโนเงินที่บริเวณแถบเหนียวนำและแถบเวเลนซ์นั้นอยู่ใกล้กันมาก ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนบริเวณดังกล่าวสามารถเคลื่อนที่ระหว่างแถบทั้งสองได้อย่างอิสระ ซึ่งอิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้จะทำให้เกิดแถบการดูดกลืนของเซอ์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ อันเกิดมาจากการสั่นของอนุภาคนาโนกับคลื่นแสงที่มาตกกระทบ โดยการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน จะขึ้นอยู่กับ ขนาดของอนุภาค สารไดอิเล็กทริก, และสารที่ล้อมรอบอนุภาคนาโนในสารละลาย

2.4.2 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิค FTIR

เทคนิค FTIR จัดเป็นเทคนิคที่ให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง แม่นยำ และมีค่า signal-to-noise ratio สูง ซึ่งการใช้เทคนิค FTIR spectroscopy สามารถตรวจจับการค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 10^{-3} ที่มีการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณเพียงเล็กน้อย ทำให้เห็นความแตกต่างของสเปกตรัมได้ ปัจจุบันมีการนำเทคนิค FTIR spectroscopy มาประยุกต์ใช้ในงานด้านนาโนมากขึ้น โดยเฉพาะการตรวจวัดสารชีวโมเลกุล ที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนชนิดต่าง ๆ ทั้งในด้านงานวิจัยและด้านอุตสาหกรรม ยิ่งไปกว่านั้น เทคนิค FTIR ยังนำมาใช้ในการศึกษาวัสดุในระดับนาโนสเกล เช่น ใช้ในการยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่ดัดแปลงอยู่บนพื้นผิวอนุภาคนาโนเงิน อนุภาคนาโนทองคำ คาร์บอนนาโนทิวป์ และแกรฟีน รวมไปถึงอันตรกิริยาของเอนไซม์และเซลล์ในขณะปฏิกิริยาดำเนินไป ด้วยประโยชน์ในด้านการวิเคราะห์ผลที่รวดเร็ว ให้สัญญาณชัด มี Signal-to-noise ratio สูง และไม่ทำลายสารตัวอย่าง จึงทำให้การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR จึงจัดเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพ ใช้งานง่าย สำหรับการระบุชนิดของสารและหน้าที่การทำงานของโมเลกุลที่เป็นสารให้ความคงตัวในอนุภาคนาโน

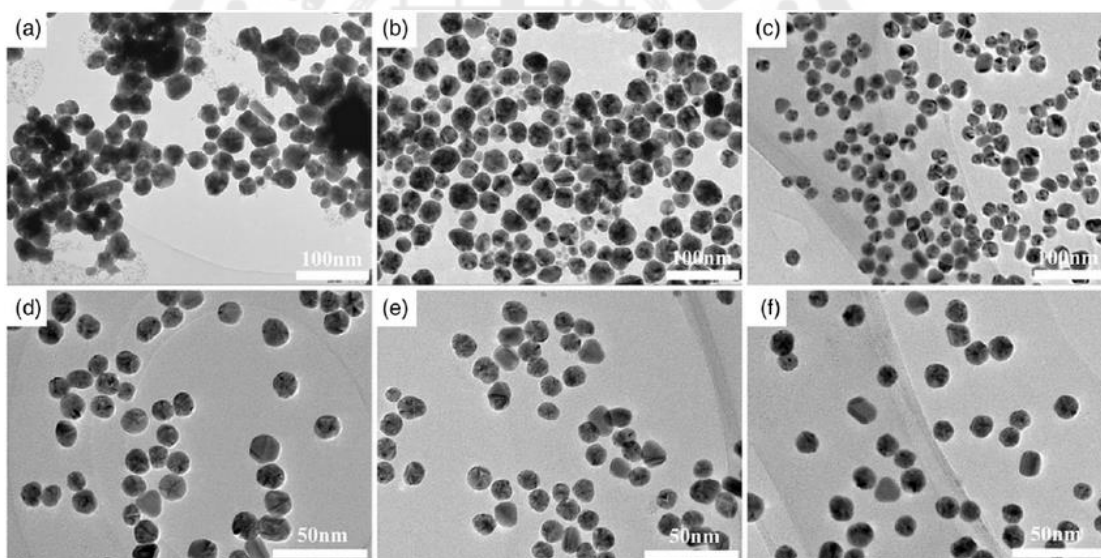
2.4.3 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิค XRD

X-ray diffraction (XRD) ได้รับความนิยมในการวิเคราะห์ทั้งระดับโมเลกุลและโครงสร้างผลึก สามารถวิเคราะห์ทั้งด้านคุณภาพและการหาปริมาณได้ รวมถึงนำมาใช้ในการวัดค่าความเป็นผลึกของสาร บอกการแทนที่ของประจุในสาร ขนาดของอนุภาค และอื่น ๆ ทฤษฎีพื้นฐานของ XRD อาศัยการติดตามรังสีเอกซ์ที่เกิดการเลี้ยวเบน เมื่อลำรังสีตกกระทบบนอนุภาคหรือวัตถุ รังสีจะเกิดการหักเห (คันศนีย รักไทยเจริญชีพ, 2558, มกราคม) เมื่อรังสีเอกซ์สะท้อนไปยังผลึกใด ๆ จะก่อให้เกิดการหักเหของแสงในหลากหลายรูปแบบ โดยรูปแบบของการหักเหจะเป็นตัวบ่งบอกถึงลักษณะทางกายภาพและเคมีของโครงสร้างผลึกนั้น ๆ ทำให้เทคนิค XRD สามารถวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของสารได้อย่างกว้างขวาง อาทิ ตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด สารชีวโมเลกุล แก้ว พอลิเมอร์ และอื่น ๆ ด้วยความจำเพาะของลักษณะการหักเหแสงของสารแต่ละชนิด การระบุชนิดของสาร จะอาศัยการเปรียบเทียบกับค่าการหักเหแสงจากฐานข้อมูลซึ่งถูกรวบรวมไว้ภายในเครื่องมือการวิเคราะห์ นอกจากนี้ค่าการหักเหแสงที่ได้ยังสามารถระบุความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่างอีกด้วย เทคนิค XRD มักใช้เป็นเทคนิคเริ่มแรกในการระบุชนิดของโครงสร้างผลึกในธรรมชาติของสารในระดับอะตอม ซึ่งเป็นวิธีการตรวจวิเคราะห์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง และสามารถตรวจวัดลักษณะของสารทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ในปัจจุบัน เทคนิคนี้ถูกนำมาประยุกต์ในการตรวจวัดคุณลักษณะ และสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุในระดับนาโนเมตรเพิ่มมากขึ้น ถึงแม้ว่าเทคนิค

XRD จะมีข้อดีในหลายด้าน แต่ก็มีข้อจำกัด เช่น ความยากในการเติบโตของผลึก รวมถึงเทคนิคดังกล่าวมา ให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ต่ำ เมื่อเทียบกับลำแสงจากอิเล็กตรอน

2.4.4 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิค TEM

การศึกษาเกี่ยวกับงานด้านนาโนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีด้านนาโน เป็นแรงผลักดันสำคัญในการพัฒนาเทคนิคทาง Microscopy ความละเอียดสูงที่มีความหลากหลายของรูปแบบ นำไปสู่การเรียนรู้ที่มากขึ้นเกี่ยวกับวัสดุนาโน ด้วยการใช้ลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงสำหรับการตรวจวัดวัตถุที่มีขนาดเล็ก โดยหนึ่งในเทคนิคของ Microscopy, TEM (Transmission electron microscopy) เป็นวิธีที่ใช้ในการฉายภาพลักษณะของสารที่สามารถระบุความแตกต่างของขนาดอนุภาค การกระจายตัวของสาร และรูปร่างของวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ทั้งในระดับไมโครและนาโนสเกล การใช้ TEM จะทำให้ได้ภาพที่เป็นข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะอสังฐานของอนุภาค ผ่านการนับของผู้วิเคราะห์เอง หรือผ่านซอฟต์แวร์ที่จำเพาะ (Mourdikoudis, 2018)



ภาพประกอบ 6 ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ของอนุภาคนาโนเงิน

ที่มา : Zhang, Z., Zhang, X., Xin, Z., Deng, M., Wen, Y., & Song, Y. (2011). Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. *Nanotechnology*, 22, 425601.

2.4.5 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิค SEM

เทคนิค Scanning electron microscopy หรือ SEM เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการฉายภาพเพื่อแสดงลักษณะพื้นผิวของวัตถุ สามารถบ่งบอกลักษณะความแตกต่างของแต่ละอนุภาค ขนาด การกระจายตัวในสารละลาย รวมไปถึงรูปร่างของอนุภาคนาโนอีกด้วย การระบุข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะ จำนวนอนุภาคด้วยเทคนิค SEM สามารถทำได้ด้วยตนเอง หรือใช้ซอฟต์แวร์ที่มีความจำเพาะในการคำนวณได้ โดยเทคนิคนี้มีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถฉายภาพเพื่อแสดงโครงสร้างภายใน แต่เป็นเทคนิคที่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับความบริสุทธิ์ และระดับการรวมตัวของอนุภาคนาโนได้

2.4.6 วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิค DLS

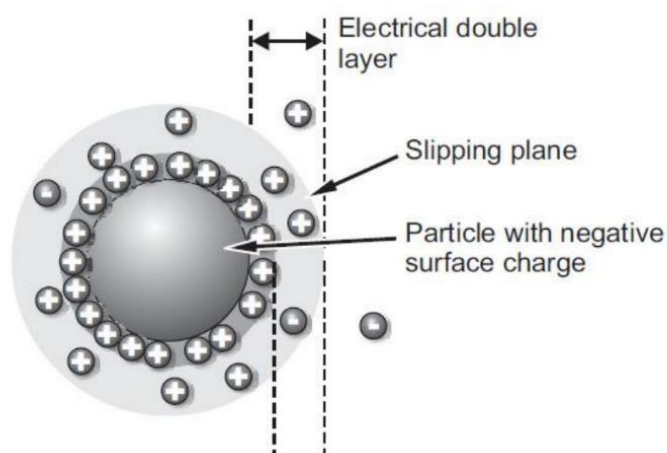
การใช้เทคนิค Radiation scattering ในการตรวจสอบคุณลักษณะของสารเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยวิเคราะห์ Biological activities ของวัสดุนาโนได้ เทคนิค Dynamic light scattering (DLS) สามารถใช้ติดตามการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็ก ตั้งแต่ระดับ Submicron จนถึงระดับนาโนเมตร โดยเฉพาะในช่วงระหว่าง 2 - 500 นาโนเมตร ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายและสารแขวนลอย โดยรายงานผลเป็นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง หลักการทำงานจะอาศัยลักษณะของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคและแสง เมื่อยิงลำแสงเลเซอร์ไปยังคอลลอยด์ และจากนั้นทำการตรวจวัดการกระเจิงของลำแสง Rayleigh ที่สะท้อนกลับมาจากอนุภาค ซึ่งโดยทั่วไปอนุภาคนาโนที่แขวนลอยอยู่ในของเหลวมีการเคลื่อนที่แบบสุ่มอย่างสม่ำเสมอ หรือเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบบราวน์ (Brownian motion) เมื่อแสงตกลงบนอนุภาคนาโน แสงที่กระเจิงที่เกิดขึ้นจะมีเฟสที่ขึ้นกับเวลา ที่สามารถพิจารณาเป็นการเลื่อนของเฟส จึงสามารถหาขนาด hydrodynamic ของอนุภาคนาโนได้ ดังนั้น DLS จึงใช้เป็นเทคนิคสำหรับตรวจวัดขนาดของอนุภาค และขนาดการกระจายตัวในสารละลาย โดยปกติขนาดของอนุภาค ที่ได้จากเทคนิค DLS จะมีขนาดใหญ่กว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ที่เกิดจากการเคลื่อนที่แบบบราวน์ เทคนิค DLS เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถติดตามการขยายขนาดของอนุภาคนาโนได้ในเวลาเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตาม ความจำเพาะของตัวอย่างในการตรวจวัดยังเป็นข้อจำกัดของเทคนิคนี้

2.4.7. วิธีการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิค Zeta

Potential

Zeta Potential เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับระบุประจุบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนในสารละลาย (Colloids) พื้นผิวของอนุภาคนาโนจะมีประจุที่สามารถดึงดูดชั้นบาง ๆ กับประจุตรงข้ามของไอออนกับพื้นผิว ทำให้พื้นผิวของอนุภาคนาโนมีลักษณะเป็น Double layer

ซึ่งกระจายอยู่ทั่วในสารละลาย ดังภาพประกอบ 7 ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นขอบเขตของ double layer นี้เรียกว่า Zeta potential ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง +100 mV ถึง -100 mV ความเป็นแม่เหล็กของ Zeta potential จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความเสถียรสารละลาย อนุภาคนาโนที่มีค่า Zeta potential มากกว่า +25 mV หรือ น้อยกว่า -25 mV จะมีความเสถียรมาก ในขณะที่หากอนุภาคนาโนมีค่า Zeta potential อยู่ในระดับต่ำจะทำให้เกิดการรวมตัว ของอนุภาคนาโน อันเนื่องมาจากแรงดึงดูดแบบแวนเดอร์วาลส์ของแต่ละอนุภาค ("Zeta Potential Analysis of Nanoparticles," 2012)



ภาพประกอบ 7 ลักษณะของ Electric double layer บริเวณรอบอนุภาคนาโน

ที่มา : Zeta Potential Analysis of Nanoparticles. (2012). *Nanocomposix*, 1.1, 1-6.

2.5 การประยุกต์ใช้อุณหภูมิเงินสำหรับตรวจวัดปริมาณโลหะหนัก

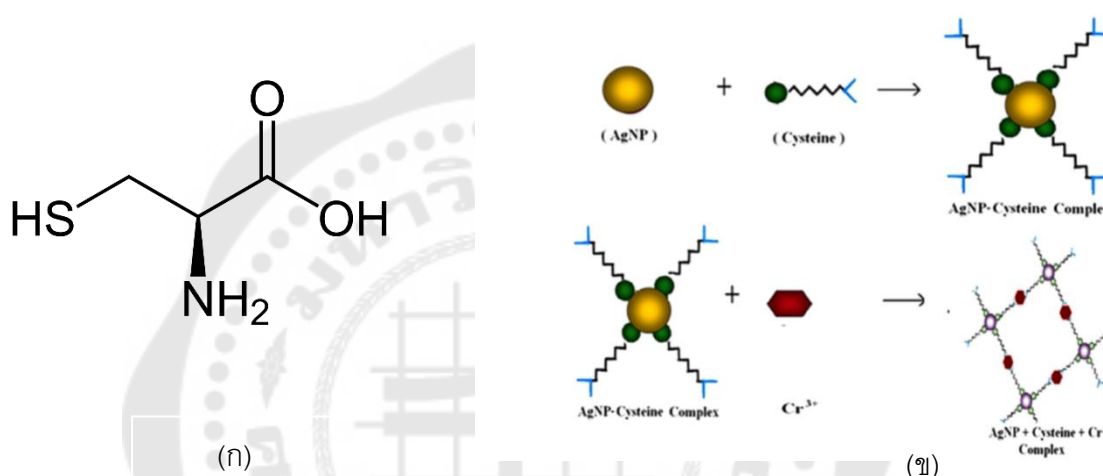
จากคุณสมบัติเชิงแสงของอนุภาคนาโนเงิน ทำให้นักวิจัยมีการประยุกต์ใช้อุณหภูมิเงินกับงานทางด้านเซ็นเซอร์ทางเคมี (Colorimetric sensor) เพื่อตรวจวัดปริมาณโลหะหนัก รวมถึงโมเลกุลเป้าหมายในหลากหลายตัวอย่าง ซึ่งผู้วิจัยได้ศึกษาและรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้อุณหภูมิเงินสำหรับตรวจวัดปริมาณโครเมียมในตัวอย่าง รวมถึงโลหะหนักชนิดอื่น ๆ ไว้ดังนี้

2.5.1 การประยุกต์ใช้อุณหภูมิเงินสำหรับตรวจวัดปริมาณโครเมียม

ไอออน

การรายงานการพัฒนาเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในสารตัวอย่างประเภทสารละลาย ด้วยอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดอะมิโนซิเตอีนของ Ravindran และคณะ จากการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดอะมิโน

ซิสเตอีน มีความจำเพาะจงเจาะกับ Cr^{3+} เท่านั้น โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Ag-cysteine และ Cr^{3+} ในอัตราส่วน 2:1 ซิสเตอีนบนพื้นผิวสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคนาโนเงิน ทำให้สารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีม่วง และมีค่า LOD อยู่ที่ 1 nM ด้วยความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ได้ในปริมาณต่ำ การให้สัญญาณการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตด้วยตาเปล่าได้อย่างชัดเจน อนุภาคนาโนในงานวิจัยนี้ จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Ravindran, Mani, Chandrasekaran, & Mukherjee, 2011)

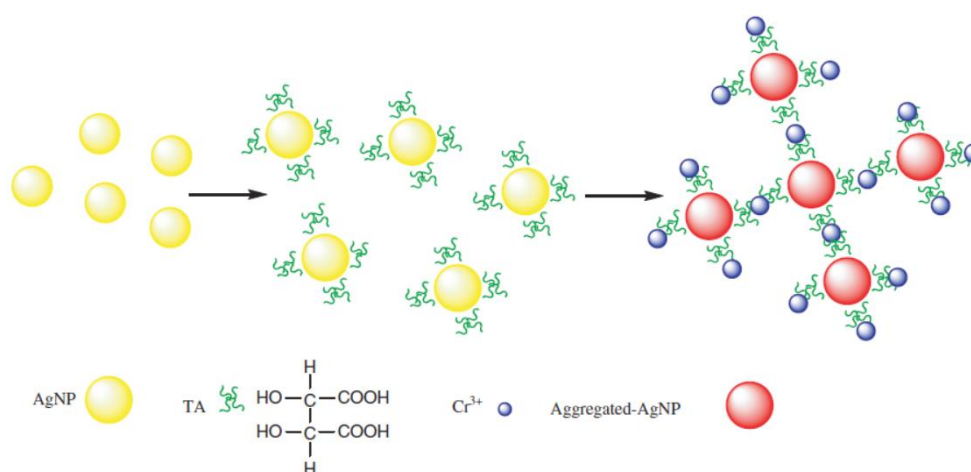


ภาพประกอบ 8 (ก) โครงสร้างของซิสเตอีน (ข) กลไกการตรวจจับ Cr^{3+} ของ AgNP-Cysteine

ที่มา : Ravindran, A., Mani, V., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2011). Selective colorimetric sensing of cysteine in aqueous solutions using silver nanoparticles in the presence of Cr^{3+} . *Talanta*, 85(1), 533-540.

Xu และคณะ ทำการศึกษาการใช้อนุภาคนาโนเงินสำหรับเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในสารละลาย พบว่า ประจุลบในโมเลกุลของ Tartrate ที่ใช้เป็นสารให้ความคงตัว สามารถปกคลุมบริเวณพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินได้ เหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัวของ Tartrate-capped AgNPs เมื่อจับกับ Cr^{3+} ทำให้สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายได้จากสีเหลืองเป็นสีชมพู ดังภาพประกอบ 9 ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของแถบ Surface plasmon resonance ด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometry พบว่าเปลี่ยนแปลงจากความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร เป็น 502 นาโนเมตร (Red shift) นอกจากนี้ ทำการทดสอบความจำเพาะ

เจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์โดยการเติมสารละลายไอออนโลหะจำนวน 15 ชนิด ได้แก่ Pb^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} พบว่าอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} เท่านั้น โดยไม่มีผลรบกวนจากไอออนอื่น กราฟมาตรฐานให้ค่าความเป็นเส้นตรงช่วงความเข้มข้นของ Cr^{3+} เท่ากับ 0.1 ถึง 1.17 μM และมีค่า LOD เท่ากับ 0.06 μM (Xu et al., 2013)

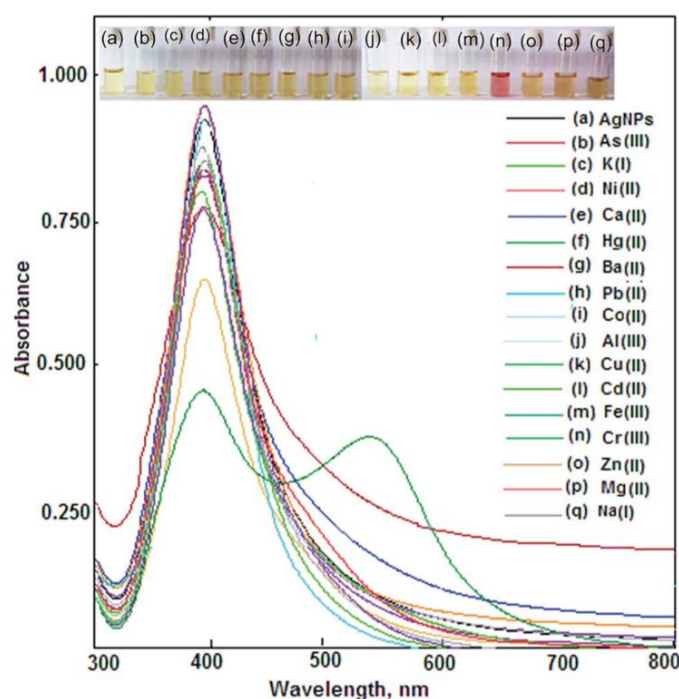


ภาพประกอบ 9 การทำงานเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัด Cr^{3+} ของ Tartrate-capped AgNPs

ที่มา : Xu, Y., Dong, Y., Jiang, X., & Zhu, N. (2013). Colorimetric Detection of Trivalent Chromium in Aqueous Solution Using Tartrate-Capped Silver Nanoparticles as Probe. *J Nanosci Nanotechnol*, 13, 6820-6825.

Shrivastava และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินสำหรับตรวจวัดปริมาณโครเมียมไอออน ใน 3 แหล่งตัวอย่าง ได้แก่ ผิวน้ำจากบ่อน้ำและน้ำบาดาล, น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม และตัวอย่างผัก โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดทาทาริก (AgNPs/TA) พบว่าเมื่อทำการศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะของอนุภาคนาโนเงิน (AgNPs/TA) กับไอออนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมทรี พบว่าอนุภาคนาโนเงินนี้เลือกจับอย่างจำเพาะกับ Cr(III) ซึ่งทำให้เกิดการดูดกลืนแสงของ Localized surface plasmon

resonance ของ AgNPs/TA มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 395 นาโนเมตร เป็น 530 นาโนเมตร และสามารถสังเกตสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงได้อย่างชัดเจน ดังภาพประกอบ 10 ช่วงของการตรวจวัดปริมาณ Cr(III) ที่ $5 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ และ Cr(VI) ที่ $10 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ด้วย AgNPs/TA ได้กราฟมาตรฐานที่มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ 0.996 และ 0.995 ตามลำดับ ค่า LOD เท่ากับ $2 \mu\text{g L}^{-1}$ และ $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ตามลำดับ (Shrivastava et al., 2016)

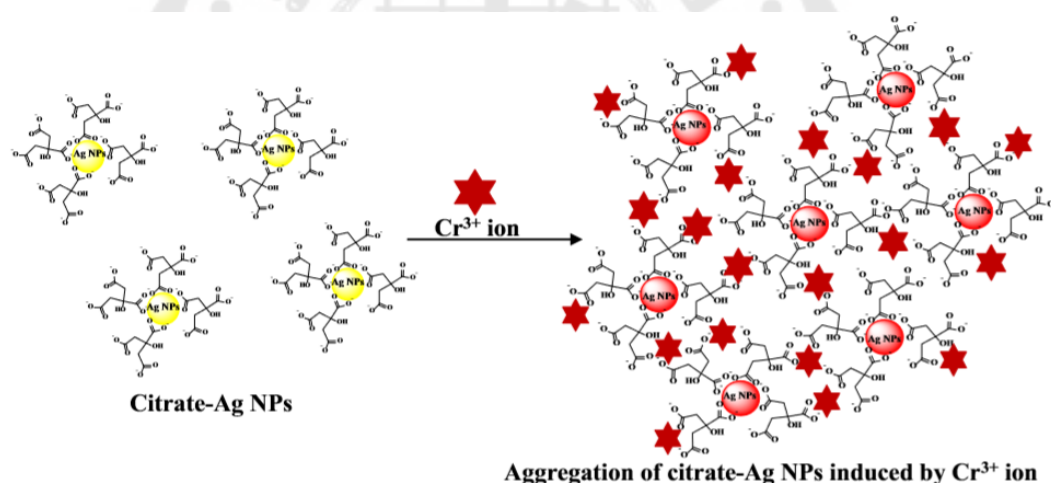


ภาพประกอบ 10 การเปลี่ยนสีของสารละลาย AgNPs/TA เมื่อเติมสารละลาย Cr(III) และสเปกตรัมของ AgNPs/TA ที่ตอบสนองต่อไอออนโลหะแต่ละชนิด

ที่มา : Shrivastava, K., Sahu, S., Patra, G. K., Jaiswal, N. K., & Shankar, R. (2016).

Localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles for sensitive colorimetric detection of chromium in surface water, industrial waste water and vegetable samples. *Analytical Methods*, 8(9), 2088-2096.

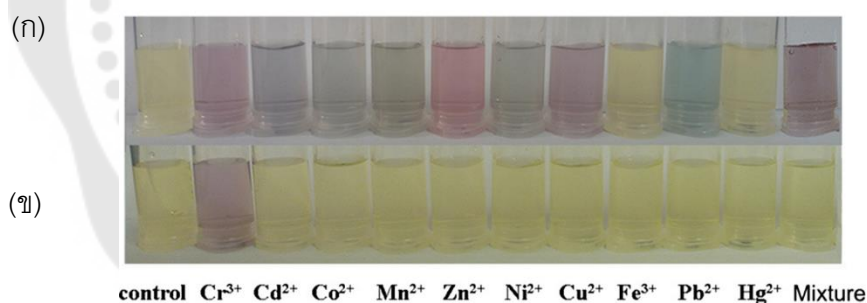
การรายงานผลของลิแกนด์ที่แตกต่างกันบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินในงานวิจัยของ Kailasa และคณะ โดยทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย Citrate ได้เป็น Cit-AgNPs และ Melamine ได้เป็น Melamine-AgNPs ทำการทดสอบความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเติมสารละลายไอออนของโลหะแต่ละชนิดลงในสารละลายอนุภาคนาโนเงิน จากการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถตรวจจับกับ Cr^{3+} และ Hg^{2+} ตามลำดับ ได้อย่างจำเพาะเจาะจง การรวมตัวกันของ Cit-AgNPs เกิดขึ้นเมื่อ หมู่ $-\text{OH}$ และ $-\text{COOH}$ ของ citrate บนพื้นผิวอนุภาคนาโนเกิดอันตรกิริยากับ Cr^{3+} ดังภาพประกอบ 11 ส่งผลให้ Surface plasmon resonance (SPR) เกิดปรากฏการณ์ Red shift โดย Cr^{3+} สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง SPR เปลี่ยนแปลงจาก 393 นาโนเมตร เป็น 515 นาโนเมตร ได้กราฟมาตรฐานแสดงความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยอนุภาคนาโนเงินอยู่ในช่วง $1.0\text{--}50.0\ \mu\text{M}$ และมีค่า LOD เท่ากับ $0.52\ \mu\text{M}$ (Kailasa et al., 2018)



ภาพประกอบ 11 แผนภาพการรวมตัวของ Cit-AgNPs เมื่อหมู่ไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิลของ Citrate บริเวณพื้นผิวอนุภาคนาโนเงินเกิดอันตรกิริยากับ Cr^{3+}

ที่มา : Kailasa, S. K., Chandel, M., Mehta, V. N., & Park, T. J. (2018). Influence of ligand chemistry on silver nanoparticles for colorimetric detection of Cr^{3+} and Hg^{2+} ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 195, 120-127.

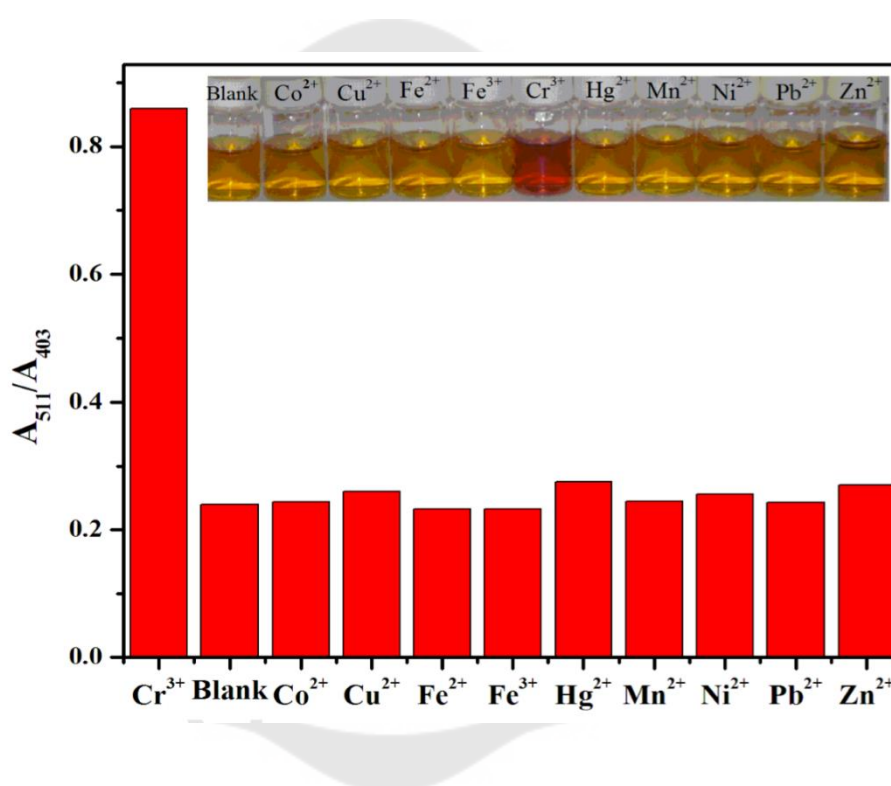
นอกจากนี้ มีการรายงานเกี่ยวกับการใช้สารให้ความคงตัวมากกว่า 1 ชนิดในการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโน หรือเรียกว่า Co-functionalized AgNPs เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำหน้าที่ตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในสารตัวอย่าง ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Zhang และคณะ ทำการศึกษาการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย 4-Nitrobenzenethiol (4-NBT) และ 4-Mercaptobenzoic acid (4-MBA) ได้เป็น 4-NBT-4-MBA-AgNPs พบว่า การเติมสารละลาย EDTA ลงในสารละลาย 4-NBT-4-MBA-AgNPs ช่วยเพิ่มความจำเพาะเจาะจงและลดการรบกวนจากไอออนของโลหะอื่น ในการตรวจวัด ดังภาพประกอบ 12 โดย Cr^{3+} สามารถเหนี่ยวนำให้อนุภาคนาโนเงินรวมตัวกัน โดยอาศัยการเกิดอันตรกิริยาของ Metal-ligand เป็นผลทำให้สารละลายอนุภาคนาโนเงินเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเป็นสีม่วง ซึ่งสามารถติดตามสัญญาณการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งจากเทคนิค UV-visible spectrophotometry และการสังเกตด้วยตาเปล่า ได้ช่วงความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่สามารถตรวจวัดได้ตั้งแต่ 5 nM ถึง 2 μM กราฟมาตรฐานให้ค่าสหสัมพันธ์เชิงเส้นเท่ากับ 0.993 และมีค่า LOD เท่ากับ 5 nM และสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริงได้ ยกตัวอย่างเช่น น้ำดื่ม เป็นต้น (Z. Zhang et al., 2015)



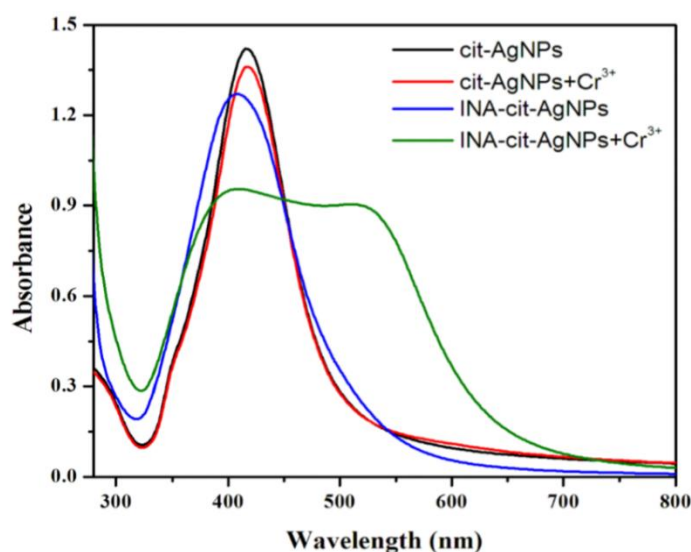
ภาพประกอบ 12 การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย 4-NBT-4-MBA-AgNPs เมื่อเติมไอออนโลหะแต่ละชนิด (ก) ไม่เติม EDTA (ข) เติม EDTA

ที่มา : Zhang, Z., Zhou, Y., Yang, J.-K., Wang, P., Su, X., Zhao, H., & He, Y. (2015). Colorimetric detection Cr^{3+} in aqueous solution based on cofunctionalized silver nanoparticles modified with 4-nitrobenzenethiol and 4-mercaptobenzoic acid. *Nano*, 10(7), 1550095.

เช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ Sharif และคณะ ที่ได้รายงานผลการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ด้วย Isonicotinic acid hydrazide-based silver nanoparticles (INAH-based AgNPs) โดยเลือกใช้ Isonicotinic acid hydrazide เป็นสารตั้งต้นในการดัดแปลงพื้นผิวจากการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพการตรวจจับ Cr^{3+} สูงขึ้นเมื่อ Isonicotinic acid hydrazide บนพื้นผิวทำงานร่วมกับ citrate หรือทำหน้าทีแบบ Co-functionalized ได้เป็น INA-cit-AgNPs ซึ่งสามารถตรวจวัดความเข้มข้นของ Cr^{3+} ได้ในช่วง 1-10 μM และมีค่า LOD เท่ากับ 0.45 μM ดังภาพประกอบ 13 และ 14 (Sharif et al., 2015)



ภาพประกอบ 13 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย และค่า Absorption ratio (A_{511}/A_{403}) ของ INAH-based AgNPs เมื่อเติม Cr^{3+} เปรียบเทียบกับไอออนบวกชนิดอื่น ๆ



ภาพประกอบ 14 เปรียบเทียบความสามารถในการตรวจจับ Cr^{3+} ระหว่าง Cit-AgNPs และ INA-Cit-AgNPs (Co-functionalized AgNPs)

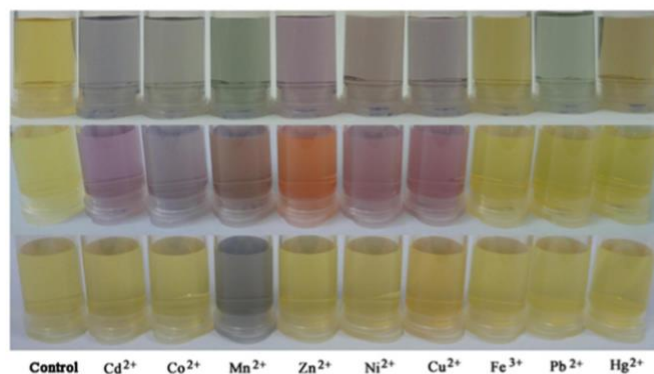
ที่มา : Sharif, T., Niaz, A., Najeeb, M., Zaman, M. I., Ihsan, M., & Sirajuddin. (2015).

Isonicotinic acid hydrazide-based silver nanoparticles as simple colorimetric sensor for the detection of Cr^{3+} . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 402-408.

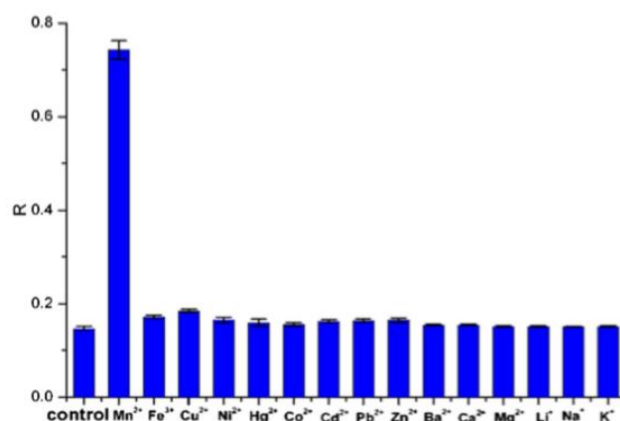
2.5.2 การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินสำหรับตรวจวัดปริมาณโลหะชนิดอื่น

การรายงานการศึกษาการจับไอออนบวกโดยใช้อนุภาคนาโนเงิน (AgNPs) ที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 4-Mercaptobenzoic acid (4-MBA) และ Melamine (MA) โดย Zhou และคณะ พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-functionalized ระหว่าง 4-MBA และ MA เท่านั้นที่สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Mn^{2+} ทำให้เกิดการเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเป็นสีม่วง โดยมีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงจาก 408 เป็น 550 นาโนเมตร ดังภาพประกอบ 15 โดยค่าการดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ Mn^{2+} ในช่วง 5×10^{-7} ถึง 1×10^{-5} โมลาร์ มีค่า Correlation coefficient เท่ากับ 0.993 และสามารถตรวจวิเคราะห์ Mn^{2+} ได้ต่ำที่สุดที่ความเข้มข้น 5×10^{-8} โมลาร์ (Zhou et al., 2012)

(ก)



(ข)



ภาพประกอบ 15 (ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย MA-AgNPs, 4-MBA-AgNPs และ 4-MBA-MA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (ข) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ 4-MBA-MA-AgNPs กับ Mn^{2+} เปรียบเทียบกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

ที่มา : Zhou, Y., Zhao, H., Li, C., He, P., Peng, W., Yuan, L., . . . He, Y. (2012). Colorimetric detection of Mn^{2+} using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe. *Talanta*, 97, 331-335.

Nan และคณะ (Xia, Yang, & Wu, 2015) ได้สังเคราะห์ Silver nanoclusters (AgNCs) โดยใช้ Captopril เป็นตัวดัดแปลง ได้เป็น AgNCs-Capt ซึ่งมีสถานะในการสังเคราะห์ที่ง่ายและมีร้อยละผลผลิตสูงถึง 74% โดย AgNCs-Capt ที่สังเคราะห์ได้สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Hg^{2+} ดังภาพประกอบ 16 และให้สัญญาณของการดูดกลืนแสงที่ 493 นาโนเมตร และมีประสิทธิภาพในการตรวจวัด Hg^{2+} ได้ต่ำถึง 6 ppb



ภาพประกอบ 16 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ AgNCs-Capt

ที่มา : Xia, N., Yang, J., & Wu, Z. (2015). Fast, high-yield synthesis of amphiphilic Ag nanoclusters and the sensing of Hg²⁺ in environmental samples. *Nanoscale*, 7(22), 10013-10020.

Ghodake และคณะ (Ghodake et al., 2018) ได้ทำการพัฒนาการตรวจวัดปริมาณ Cu²⁺ ด้วยอนุภาคนาโนเงิน โดยอาศัยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu²⁺ กับ Casein peptide บนอนุภาคนาโนเงิน พบว่า Casein สามารถเป็นได้ทั้งตัวรีดิวซ์และสารให้ความคงตัว โดย Casein peptide-functionalized AgNPs ที่สังเคราะห์ได้มีความจำเพาะเจาะจงต่อ Cu²⁺ ในสารละลายเท่านั้น โดยสามารถตรวจวัด Cu²⁺ ในช่วงความเข้มข้น 0.08 – 1.44 μM และสามารถประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด Cu²⁺ ในตัวอย่างน้ำดื่ม เพื่อให้เป็นไปตามข้อกำหนดของ World Health Organization

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และอีดีทีเอได้เป็น TA-AgNPs และ EDTA-AgNPs
2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA-AgNPs
3. พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์
4. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
5. ศึกษาความเสถียรของ TA-EDTA-AgNPs
6. ศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
7. ศึกษา pH และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs
8. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}
9. ศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น NewClassic MF จากบริษัท Mettler Toledo
2. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น UV-2401PC จากบริษัท Shimadzu
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยี่ห้อ FEI รุ่น TECNAI G2 S-Twin
4. เครื่อง FTIR spectrometer รุ่น Spectrum Two จากบริษัท PerkinElmer

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรดแทนนิก
2. เอทิลีนไดเอมีน จากบริษัท Merck
3. ซิลเวอร์ไนเตรต จากบริษัท Carlo Erba
4. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากบริษัท Sigma Aldrich
5. แคดเมียม (II) เพอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
6. เลด (II) ไนเตรต จากบริษัท Unilab
7. โคบอลต์ (II) เพอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
8. คอปเปอร์ (II) เพอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
9. ซิงค์ (II) เพอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
10. นิกเกิล (II) เพอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
11. แมงกานีส (II) เพอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
12. ไอร์รอน (II) เพอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
13. ไอร์รอน (III) คลอไรด์ ไฮเดรต จากบริษัท Carlo Erba
14. โครเมียม (III) คลอไรด์ จากบริษัท Unilab
15. โพแทสเซียมไดโครเมต จากบริษัท Unilab

วิธีดำเนินการทดลอง

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-AgNPs และ EDTA-AgNPs

- 1.1 เตรียมสารละลายกรดแทนนิก เข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 1.2 เตรียมสารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 1.3 นำสารละลายกรดแทนนิก ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปกรวยและตั้งไว้บนเครื่องกวนสารให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 10 นาที
- 1.4 เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อ 1.3 และตั้งไว้บนเครื่องกวนสารให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 30 นาที
- 1.5 เติมสารละลาย AgNO_3 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อ 1.4 และตั้งไว้บนเครื่องกวนสารให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 30 นาที
- 1.6 เก็บสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ที่ไว้ที่อุณหภูมิห้อง

1.7 ทำการทดลองข้อ 1.1 – 1.6 ซ้ำโดยเปลี่ยนจากสารละลายกรดแทนนิกเป็นสารละลาย EDTA เพื่อทำการสังเคราะห์ EDTA-AgNPs

2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA- AgNPs

2.1 เตรียมสารละลายกรดแทนนิก เข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2.2 เตรียมสารละลาย EDTA เข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2.3 เตรียมสารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2.4 เติมสารละลายกรดแทนนิก ปริมาตร 25 มิลลิลิตร และสารละลาย EDTA ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปกรวยและตั้งไว้บนเครื่องกวนสารให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 10 นาที

2.5 เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อ 2.4 และตั้งไว้บนเครื่องกวนสารให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 30 นาที

2.6 เติมสารละลาย AgNO_3 ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในสารละลายในข้อ 2.5 และตั้งไว้บนเครื่องกวนสารให้ความร้อนที่ 60°C เป็นเวลา 30 นาที

2.7 เก็บสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ

3. พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์

3.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้านการกระจายตัว และขนาดของอนุภาคนาโนเงินในสารละลายที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารละลายอนุภาคนาโนเงินเจือจาง หยดลงบนแผ่น grid และวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายจากเทคนิค TEM

3.2 วัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อตรวจสอบการเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟส พลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนเงิน โดยทำการวัดความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของสารละลายอนุภาคนาโนเงิน ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้ น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized water) เป็น Blank และสารละลายของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์เป็นสารที่ต้องการวิเคราะห์ กำหนดช่วงความยาวคลื่นที่ทำการวัดอยู่ที่ 300 – 800 นาโนเมตร

3.3 เตรียมตัวอย่างของสารละลายอนุภาคนาโนเงิน 2 มิลลิกรัมผสมลงใน KBr 200 มิลลิกรัม ทำการบดและอัดให้เป็นแผ่นบาง และนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR spectrometer ที่เลขคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารที่อยู่บริเวณผิวของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น

4. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

4.1 ทดสอบสารละลาย TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้กับสารละลายไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิด ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+} โดยการผสมสารละลายไอออนบวกของโลหะเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย TA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตร

4.2 นำ TA-AgNPs ไปทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 800 นาโนเมตร

4.3 ทำการทดลองข้อ 4.1 -4.2 ซ้ำโดยเปลี่ยนจาก TA-AgNPs เป็นสารละลาย TA-EDTA-AgNPs

4.4 เปรียบเทียบสีของสารละลาย ลักษณะสเปกตรัม ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวทั้ง 2 ชนิด เมื่อทดสอบด้วย Cr^{3+} และไอออนแต่ละชนิด

5. ศึกษาความเสถียรของ TA-EDTA-AgNPs

5.1 นำสารละลายอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300-800 นาโนเมตร

5.2 ทำการทดลองใน 5.1 ซ้ำ ในทุก ๆ 2 วันเป็นระยะเวลา 30 วัน โดยใช้สารละลาย TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นในครั้งเดียวกันตลอดการทดลอง

5.3 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้แต่ละครั้ง

6. ศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

6.1 เตรียมสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร

6.2 ไทเทรตด้วยสารละลาย Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตรครั้งละ 10 ไมโครลิตร จากนั้นทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของสารละลายผสมในแต่ละครั้งที่ทำการเติม Cr^{3+} โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

6.3 สร้างกราฟ แสดงสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงของ TA-EDTA-AgNPs กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่เติมลงไป

7. การศึกษา pH และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs

7.1 การศึกษา pH ที่เหมาะสม

7.1.1 ทดสอบ pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs โดยเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ในช่วง pH 1.0 -9.0 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ลงใน TA-EDTA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตร

7.1.2 นำ TA-EDTA-AgNPs ในแต่ละ pH ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 800 นาโนเมตร

7.1.3 นำสารละลายในข้อ 7.1.1 มาเติมด้วยสารละลาย Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 800 นาโนเมตร

7.1.4 เปรียบเทียบสี และค่าการดูดกลืนแสงก่อนและหลังเติม Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs ที่ pH ช่วงต่าง ๆ

7.2 การศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม

7.2.1 เติมสารละลายมาตรฐาน Cr^{3+} ความเข้มข้น 1, 3 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ในสภาวะ pH 3.0

7.2.2 ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร ที่เวลา 1, 3, 5, 7, 10, 12 และ 15 นาที

7.2.3 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ในแต่ละช่วงเวลาที่ทำการศึกษา

8. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}

8.1 ผสมสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตรกับสารละลาย Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ในสภาวะ pH 3.0

8.2 นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตร

8.3 เติมสารละลายไอออนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- และ NO_3^- ที่ช่วงระดับความเข้มข้น 5×10^{-2} ถึง 2.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตรลงในสารละลายผสมของ Cr^{3+} ในสภาวะ pH 3.0 และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยทำการตรวจวัดที่ความยาวคลื่นเดิม

8.4 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ก่อน และหลังเติมสารละลายไอออนชนิดต่าง ๆ

9. ศึกษาการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร

9.1 เตรียมสารละลายมาตรฐาน Cr^{3+} ความเข้มข้น 1.5 – 5 มิลลิกรัมต่อลิตร

9.2 นำสารละลายข้อ 9.1 แต่ละความเข้มข้น มาผสมกับ TA-EDTA-AgNPs โดยใช้ปริมาตรอย่างละ 1 มิลลิลิตร ในสภาวะ pH 3.0 จับเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตร

9.3 สร้างกราฟมาตรฐาน ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตรที่ลดลงกับความเข้มข้นของ Cr^{3+}

9.4 คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (3SD) (Limit of detection) โดยใช้ข้อมูลจากกราฟมาตรฐาน

9.5 ทำการเตรียมตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างประเภทเสริมอาหารที่มี Cr^{3+} เป็นองค์ประกอบจำนวน 3 ตัวอย่าง มาบดให้ละเอียด ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมกรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 65% โดยปริมาตร และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความเข้มข้น 30% โดยปริมาตร อย่างละ 10 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150°C จนสารละลายแห้ง นำสารที่ผ่านการย่อยด้วยกรดดังกล่าวมาเติมน้ำดีไอ เพื่อละลายและกรองผ่านกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 แล้วจึงปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร

9.6 ผสมสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตรกับตัวอย่างที่เตรียมไว้ในข้อ 9.5 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ในสภาวะ pH 3.0 จับเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตร

9.7 วิเคราะห์ปริมาณของ Cr^{3+} ในตัวอย่างโดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน

9.8 คำนวณค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) ของความเข้มข้น Cr^{3+} ที่ได้จากวิธีวิจัย เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน (อะตอมมิก แอ็บซอร์ปชัน สเปกโทรสโกปี) โดยค่าร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ คำนวณได้จากสูตร

$$\text{ร้อยละส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์} = \frac{(\text{ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน}) \times 100}{(\text{ค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นของสารที่วัดได้})}$$

บทที่ 4

ผลการศึกษา

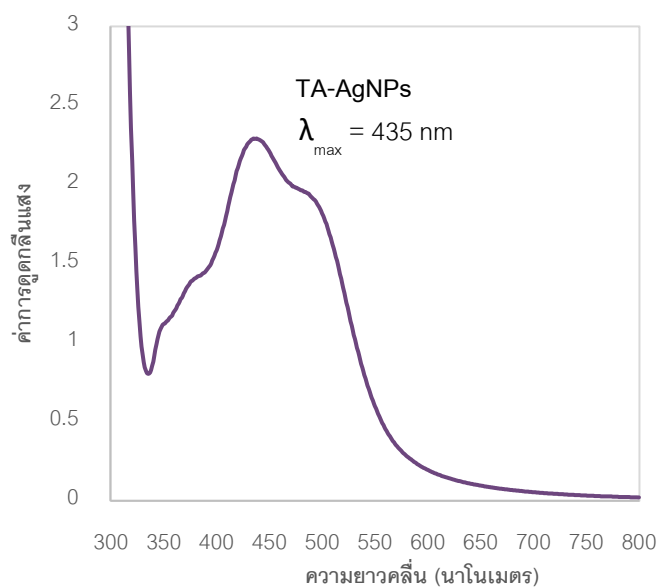
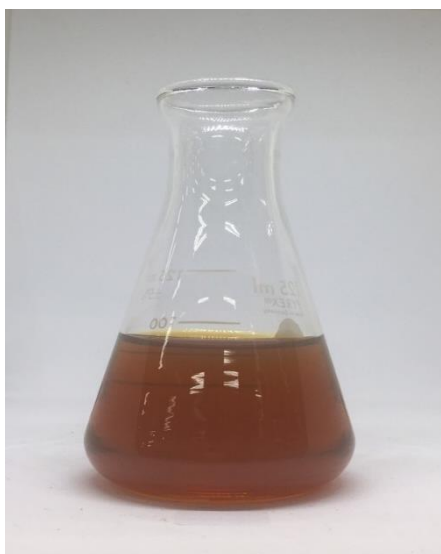
ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนและเป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่กำหนดไว้ดังนี้

1. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และอีดีทีเอ ได้เป็น TA-AgNPs และ EDTA-AgNPs
2. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA- AgNPs
3. การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
4. ศึกษาความเสถียรของ TA-EDTA-AgNPs
- 5.. ศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
6. ศึกษา pH และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs
7. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}
8. ศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก และอีดีทีเอ ได้เป็น TA-AgNPs และ EDTA-AgNPs

อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก (TA-AgNPs) สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการทางเคมี โดยการรีดิวซ์ Ag^+ ในสารละลาย AgNO_3 ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ให้เปลี่ยนเป็นซิลเวอร์อะตอม (Ag) และใช้กรดแทนนิกทำหน้าที่เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิว เพื่อเพิ่มความเสถียรของอนุภาคนาโนเงินในสารละลาย จากผลการทดลองพบว่า TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะของสารละลายเป็นสีเหลือง ดังภาพประกอบ 17 (ก) ซึ่งสอดคล้องกับผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี ซึ่งมีความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ในช่วงเชอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ เท่ากับ 435 นาโนเมตร ดังภาพประกอบที่ 17 (ข)

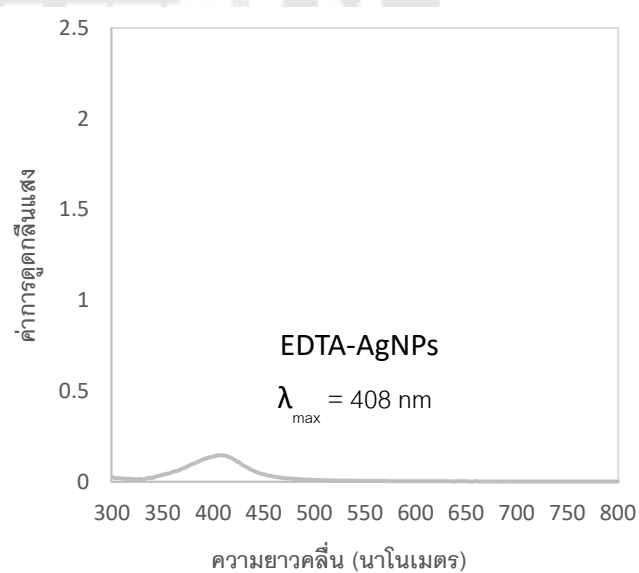
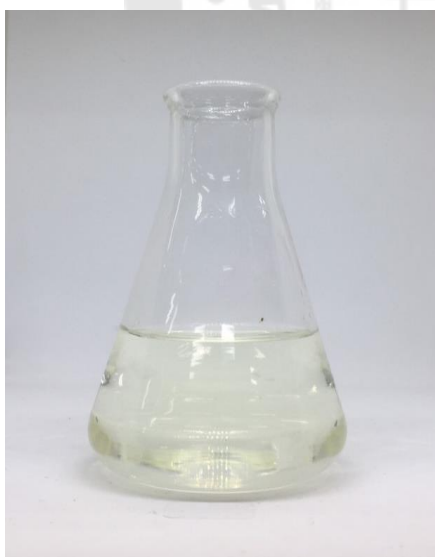
จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอีดีทีเอ (EDTA-AgNPs) พบว่าสารละลายปรากฏสีเหลืองเล็กน้อย ดังภาพที่ 18 (ก) โดยมีความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ในช่วงเชอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ เท่ากับ 408 นาโนเมตร ดังภาพประกอบที่ 18 (ข) แต่อย่างไรก็ตาม ค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้มีปริมาณต่ำ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนเงินเกิดขึ้นในปริมาณน้อย ดังนั้น EDTA-AgNPs จึงไม่เหมาะสมในการตรวจวัด



(ก)

(ข)

ภาพประกอบ 17 (ก) ลักษณะของสารละลาย TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ และ
(ข) สเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ TA-AgNPs



(ก)

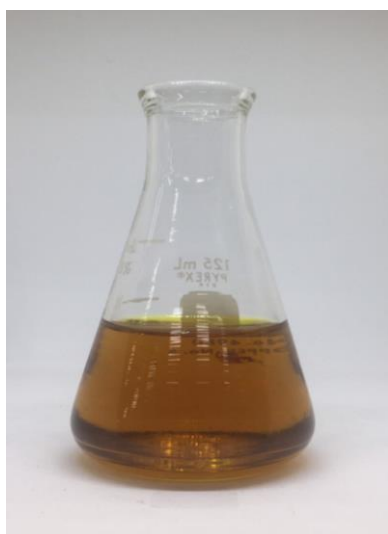
(ข)

ภาพประกอบ 18 (ก) ลักษณะของสารละลาย EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ และ
(ข) สเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ EDTA-AgNPs

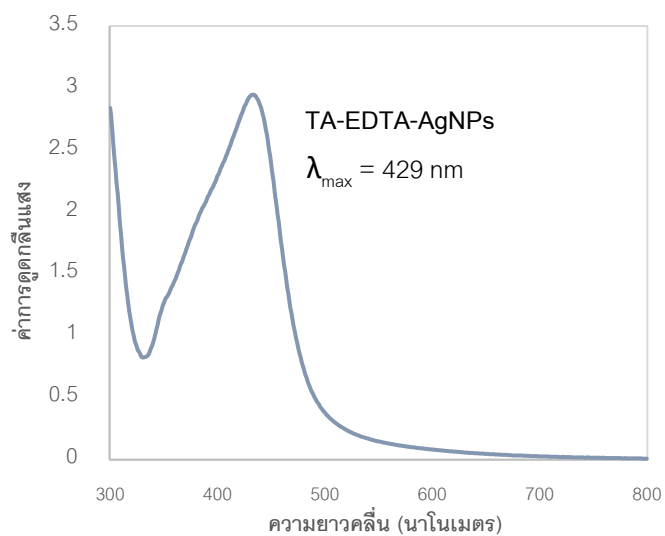
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็น TA-EDTA- AgNPs

การสังเคราะห์ TA-EDTA-AgNPs สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการรีดิวซ์ Ag^+ ในสารละลาย AgNO_3 ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ เพื่อเปลี่ยนเป็นซิลเวอร์อะตอม โดยใช้กรดแทนนิก และ EDTA ทำงานร่วมกันในลักษณะ Co-stabilized ในการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน พบว่า TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลือง ดังภาพประกอบ 19 (ก) สอดคล้องกับความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่วัดได้เท่ากับ 429 นาโนเมตร ดังภาพประกอบที่ 19 (ข) และเมื่อนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยภาพถ่ายจากเทคนิค TEM พบว่า TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ มีการกระจายตัวได้ดีในสารละลาย ดังภาพประกอบ 20 (ก) โดยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 22 นาโนเมตร ดังภาพประกอบ 20 (ข)

การดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วยโมเลกุลของกรดแทนนิก และอีดีทีเอ สามารถยืนยันได้จากการระบุหมู่ฟังก์ชันจากสเปกตรัมด้วยเทคนิค FTIR ดังภาพประกอบ 21 ซึ่งแสดงสเปกตรัมของกรดแทนนิก อีดีทีเอ และ TA-EDTA-AgNPs ตามลำดับ พบว่า สเปกตรัมของกรดแทนนิกแสดงแถบดูดกลืนรังสี ดังต่อไปนี้ แถบ OH-stretching ที่ประมาณ 3200 cm^{-1} แถบ OH in-plane bending ที่ประมาณ 1313 และ 1189.3 cm^{-1} นอกจากนี้ยังปรากฏแถบดูดกลืนของ C=O stretching, C=C (วงอะโรมาติก), C-C (วงอะโรมาติก) และ C-H bending vibrations (วงอะโรมาติก) ที่ 1701.80 cm^{-1} , 1609.58 cm^{-1} , 1534.80 cm^{-1} และ 1443.58 cm^{-1} ตามลำดับ ในขณะที่สเปกตรัมของอีดีทีเอ ปรากฏแถบดูดกลืนรังสี ดังนี้ แถบ C-N stretching และ N-H bending ที่ 1019.47 cm^{-1} และ 1314.99 cm^{-1} แถบ C-OH stretching และ C=O stretching ของคาร์บอกซิลิก ที่ 1393.39 cm^{-1} และ 1610.56 cm^{-1} และแถบดูดกลืนของ OH stretching ที่ประมาณ 3300 cm^{-1} ซึ่งแถบดูดกลืนรังสีของกรดแทนนิก และอีดีทีเอ นั้น ปรากฏบนสเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs เช่นเดียวกัน โดยแถบดูดกลืนมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย อันเนื่องมาจาก หมู่ฟังก์ชันบางส่วนของทั้งสองโมเลกุลเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน ดังนั้นจากผลการทดลองดังกล่าวจึงสามารถสรุปได้ว่า กรดแทนนิกและอีดีทีเอ สามารถใช้เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิวบนอนุภาคนาโนเงินได้

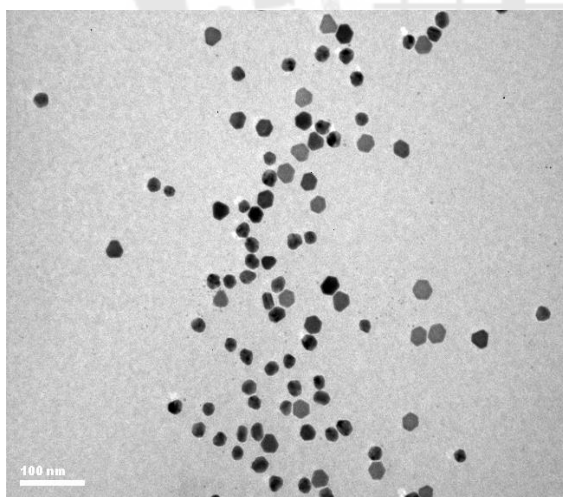


(ก)

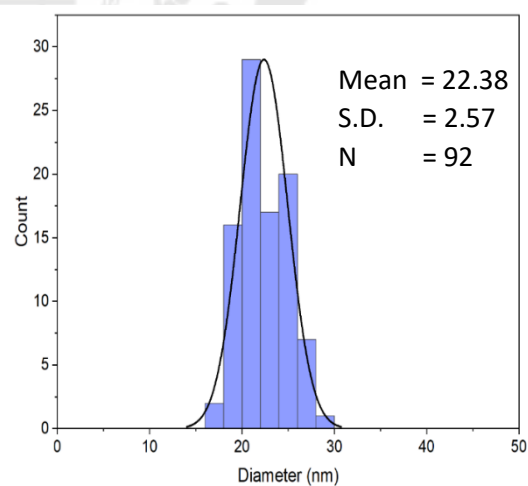


(ข)

ภาพประกอบ 19 (ก) ลักษณะของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ และ
(ข) สเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของ TA-EDTA-AgNPs

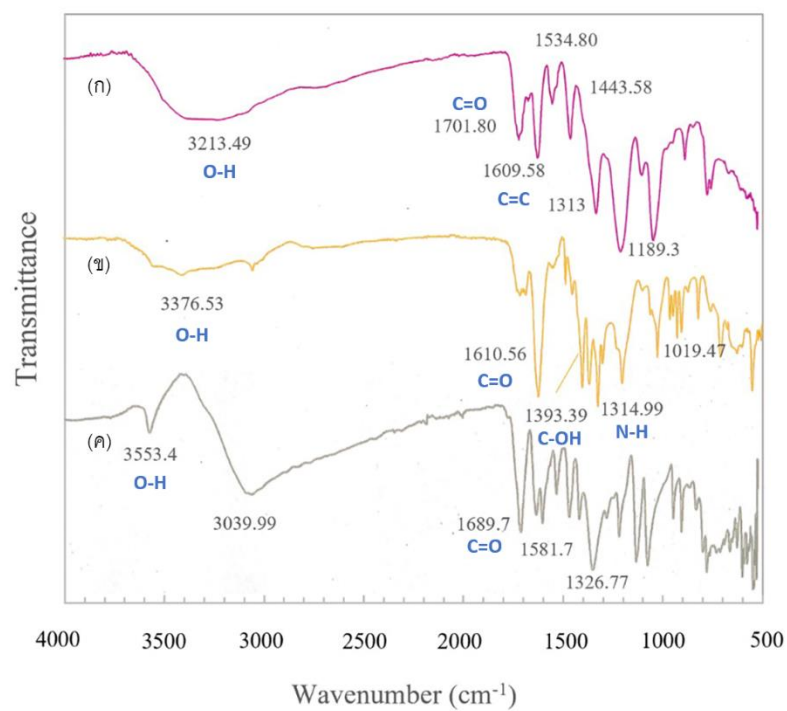


(ก)



(ข)

ภาพประกอบ 20 (ก) ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ของอนุภาคนาโนเงินชนิด TA-EDTA-AgNPs
และ (ข) การกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้

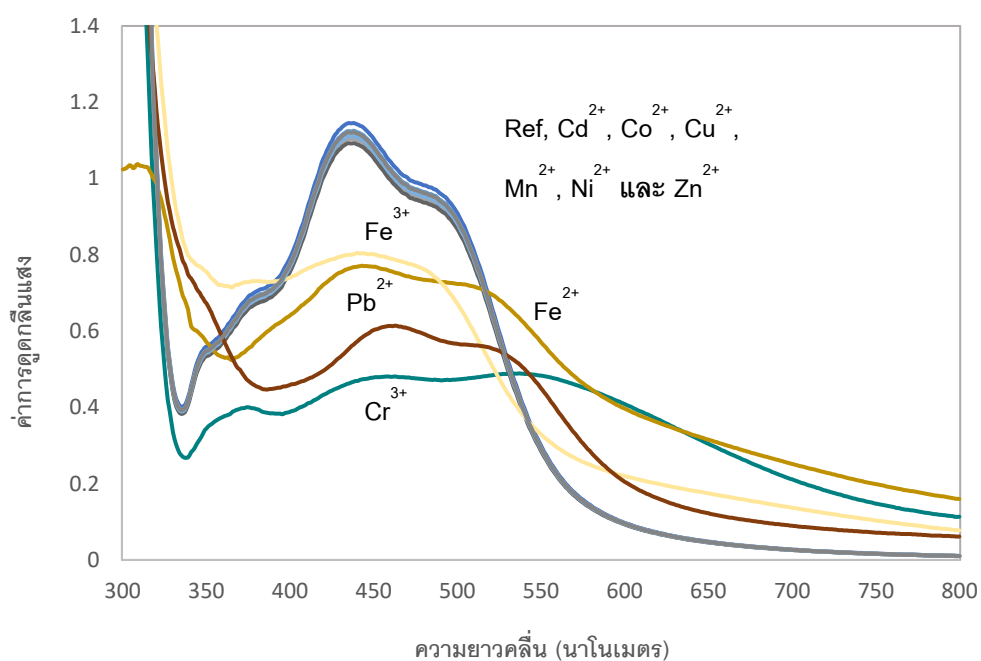


ภาพประกอบ 21 สเปกตรัมแสดงแถบดูดกลืนรังสี IR ของ (ก) กรดแทนนิก (ข) อีดีทีเอ และ (ค) TA-EDTA-AgNPs ตามลำดับ

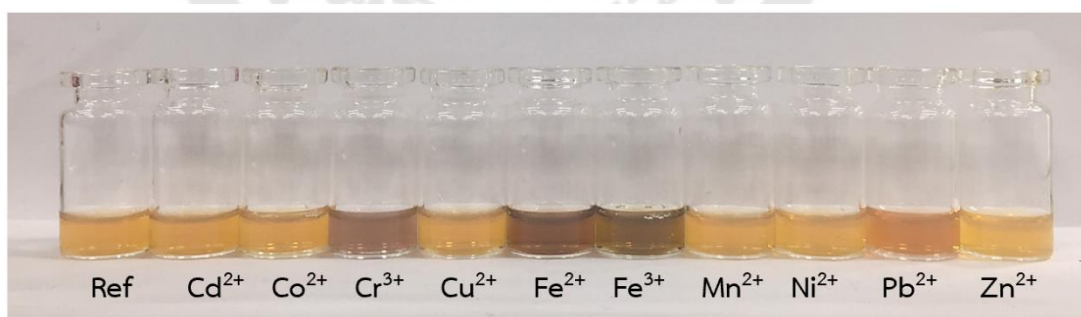
การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ

เมื่อนำ TA-AgNPs มาศึกษาการเลือกจับกับไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน โดยทำการเติมสารละลายของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร ในอัตราส่วน (1:1) แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 300 – 800 นาโนเมตร พบว่าการเติม Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+} สเปกตรัมมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยการดูดกลืนแสงที่ 435 นาโนเมตรมีค่าลดลง และมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นใหม่ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} และ Zn^{2+} พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัม ดังภาพประกอบ 22 ซึ่งสเปกตรัมที่ได้สอดคล้องกับการเปลี่ยนสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ดังภาพประกอบ 23 จะเห็นได้ว่าสารละลายผสมของ TA-AgNPs กับ Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+} ให้การเปลี่ยนแปลงสีที่ต่างจากกัน จึงสามารถสรุปได้ว่า TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ไม่เลือกจับไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดใดชนิดหนึ่ง แต่สามารถจับได้ทั้ง Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+}



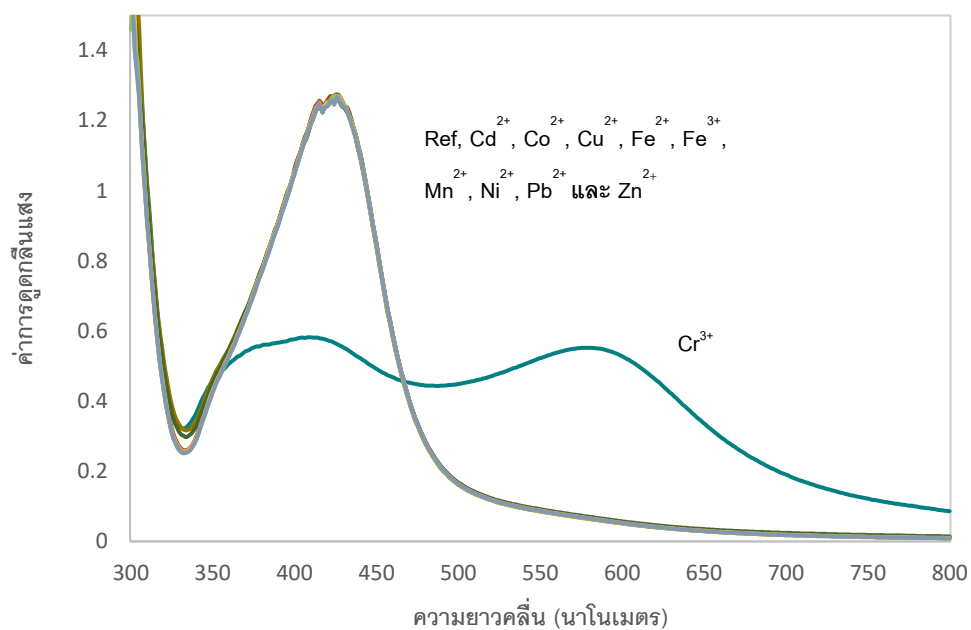
ภาพประกอบ 22 สเปกตรัมของ TA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร



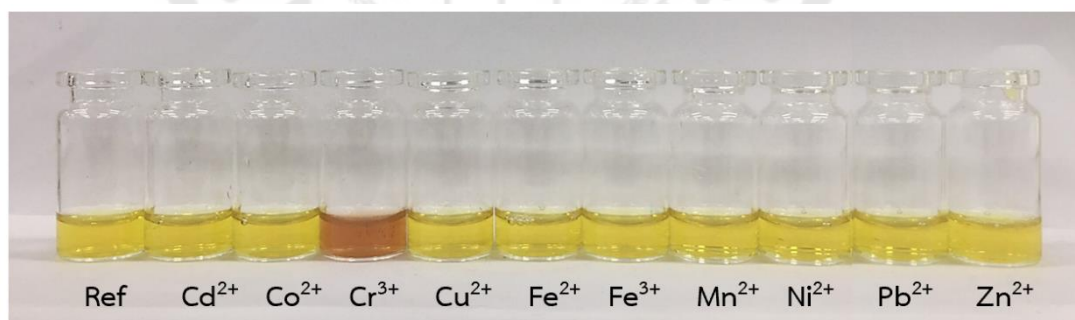
ภาพประกอบ 23 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมสารละลายไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร

การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ

เมื่อนำ TA-EDTA-AgNPs มาศึกษาการเลือกจับกับไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน โดยทำการเติมสารละลายของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร ในอัตราส่วน (1:1) แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 300 – 800 นาโนเมตร พบว่าการเติมสารละลาย Cr^{3+} เท่านั้น ที่มีผลทำให้สเปกตรัมเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตรมีค่าลดลง ในขณะที่ 580 นาโนเมตรมีค่าเพิ่มขึ้น ดังภาพประกอบ 24 สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย ดังภาพประกอบ 25 จะเห็นได้ว่า สารละลาย TA-EDTA-AgNPs ที่เติม Cr^{3+} เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอย่างชัดเจนจากสีเหลืองเป็นสีแดง ในขณะที่เมื่อเติมไอออนบวกชนิดอื่น ๆ กลับไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัม ซึ่งสอดคล้องกับสีของสารละลายที่ยังคงเป็นสีของอนุภาคนาโนเดิม ดังนั้นสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่า TA-EDTA-AgNPs สามารถเลือกจับกับ Cr^{3+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจง



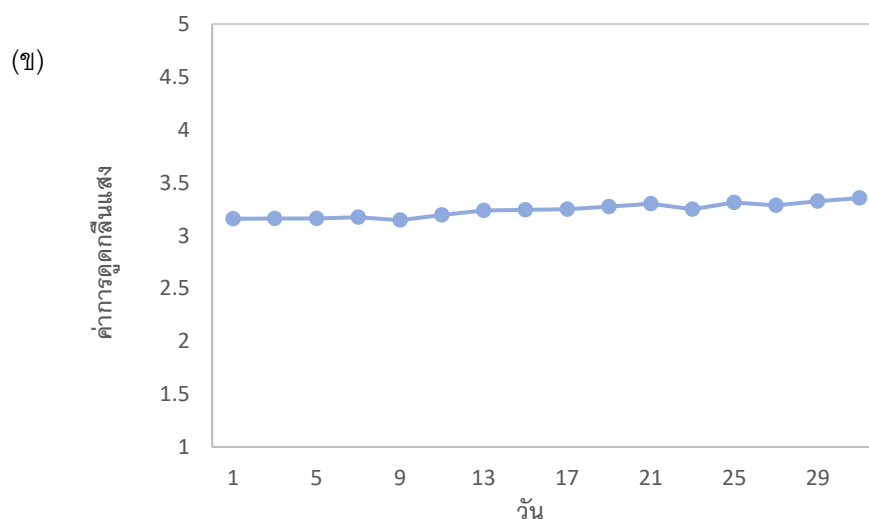
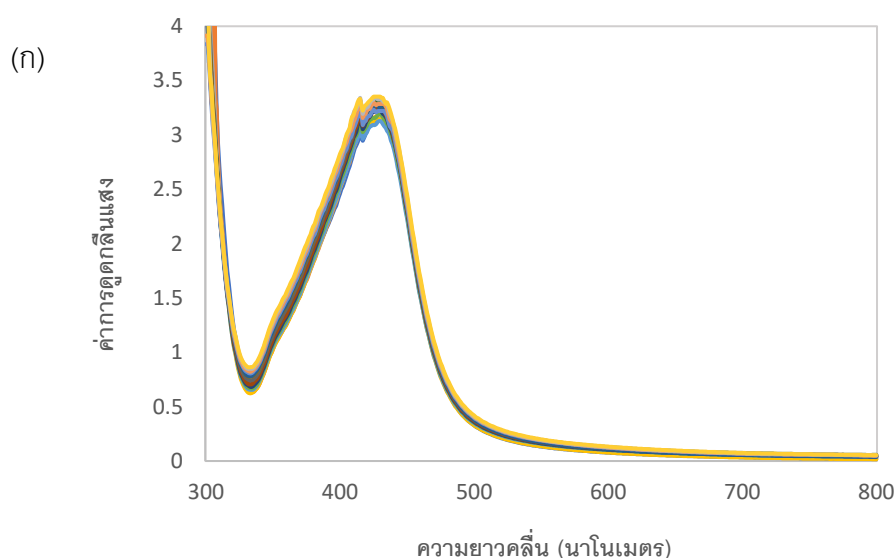
ภาพประกอบ 24 สเปกตรัมของ TA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร



ภาพประกอบ 25 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมสารละลายไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร

การศึกษาความเสถียรของ TA-EDTA-AgNPs

การศึกษาความเสถียรของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ได้เป็น TA-EDTA-AgNPs อาศัยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นในทุก ๆ 2 วัน โดยพบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ในแต่ละครั้งแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังภาพประกอบที่ 26 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ มีความเสถียรมากกว่า 1 เดือน

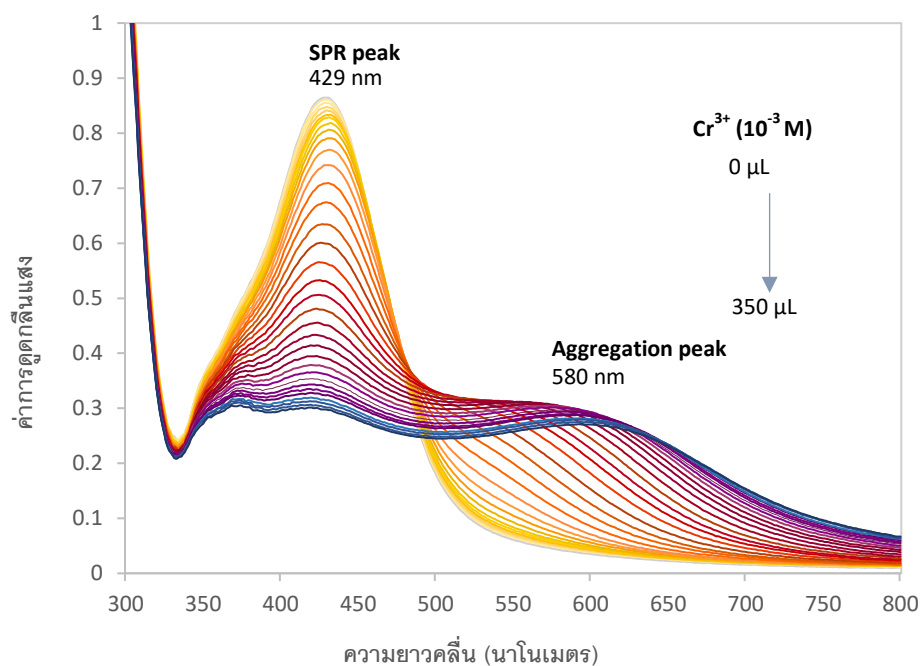


ภาพประกอบ 26 สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs และ (ข) ค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตรของ TA-EDTA-AgNPs ที่วัดได้ภายในระยะเวลา 30 วัน

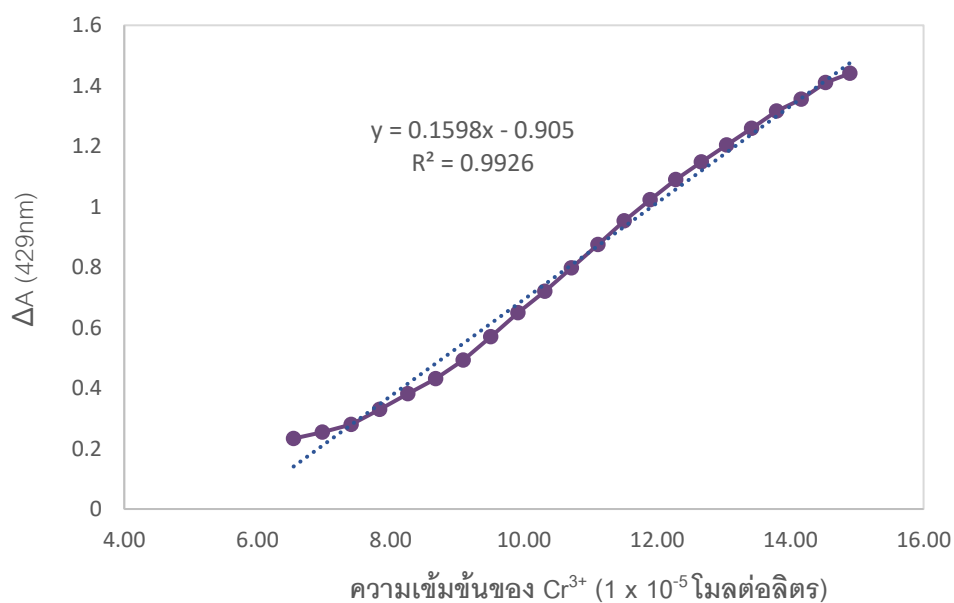
การศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

การศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} เริ่มต้นจากการเติมสารละลายมาตรฐาน Cr^{3+} ที่ 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ลงใน TA-EDTA-AgNPs ครั้งละ 10 ไมโครลิตร (0 – 350 ไมโครลิตร) ผลการทดลองพบว่า ที่ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตรค่อย ๆ มีค่าลดลงลดลง ในขณะเดียวกัน ที่ 580 นาโนเมตรจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น โดยเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ Cr^{3+} ที่เติมลงไป ในสารละลาย ดังภาพประกอบที่ 27 การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลมาจาก Cr^{3+} ในสารละลายสามารถเกิดอันตรกิริยากับ หมู่ฟังก์ชันของกรดแทนนิก และอีดีทีเอบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน เหนี่ยวนำให้เกิดการ Aggregation จึงมีการรวมตัวกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อน และส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างผลต่างของค่าการดูดกลืนเคลื่อนแสงที่ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่เติมลงไป ดังภาพประกอบที่ 28 พบว่ามีความสัมพันธ์อย่างเป็นเส้นตรง ในช่วง 6.5×10^{-5} - 1.5×10^{-4} โมลต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้น (R^2) เท่ากับ 0.9926 และมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเท่ากับ 3.84×10^{-6} โมลต่อลิตร (3SD ของ Blank)

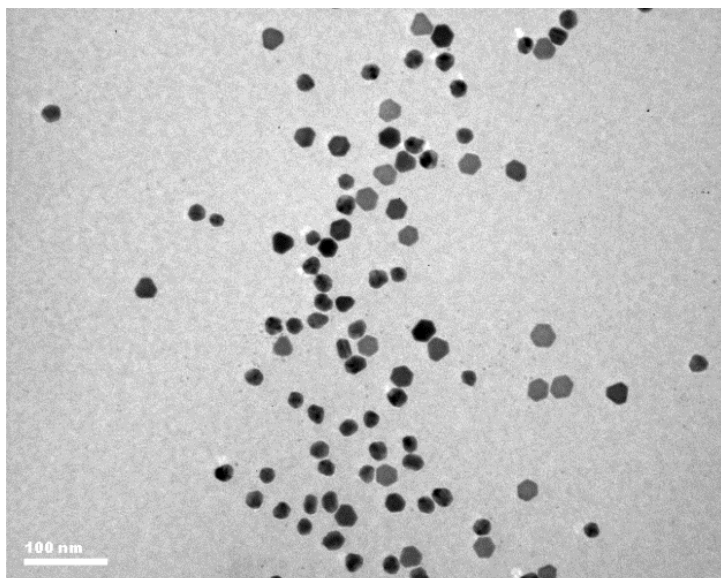
การเกิด Aggregation ของ TA-EDTA-AgNPs สามารถยืนยันได้ด้วยภาพถ่ายจากเทคนิค TEM โดยก่อนเติมสารละลาย Cr^{3+} พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายตัวได้ดีอย่างสม่ำเสมอในสารละลาย ดังภาพประกอบ 29 (ก) ในขณะที่ หลังทำการเติม Cr^{3+} อนุภาคนาโนเงินจะเกิดการ Aggregation ดังภาพประกอบที่ 29 (ข) โดยจากผลการทดลองสามารถเสนอกลไกการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกเหนี่ยวนำด้วย Cr^{3+} ได้ ดังภาพประกอบที่ 30 ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า อนุภาคนาโนเงินชนิด TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงที่มีสภาพไวและความจำเพาะเจาะจงสำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างจริงต่อไป



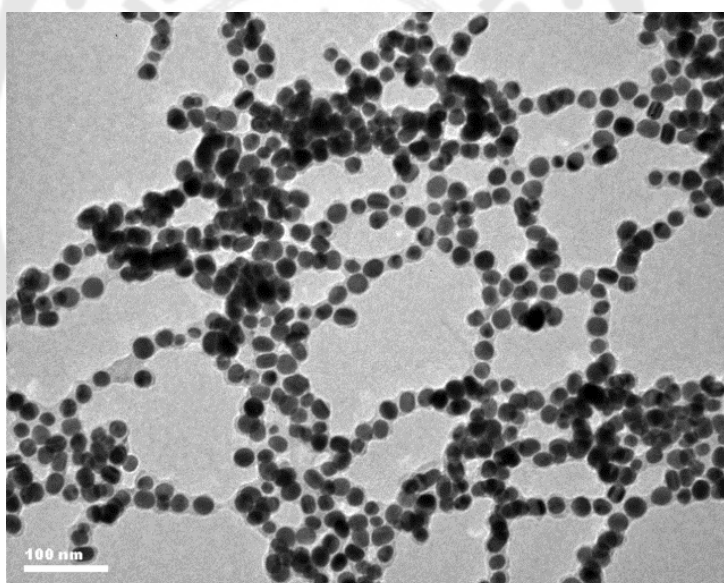
ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมของสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงของ TA-EDTA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายของ Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 0 – 350 ไมโครลิตร



ภาพประกอบ 28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงที่ลดลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ในช่วง 6.5×10^{-5} ถึง 1.5×10^{-4} โมลต่อลิตร

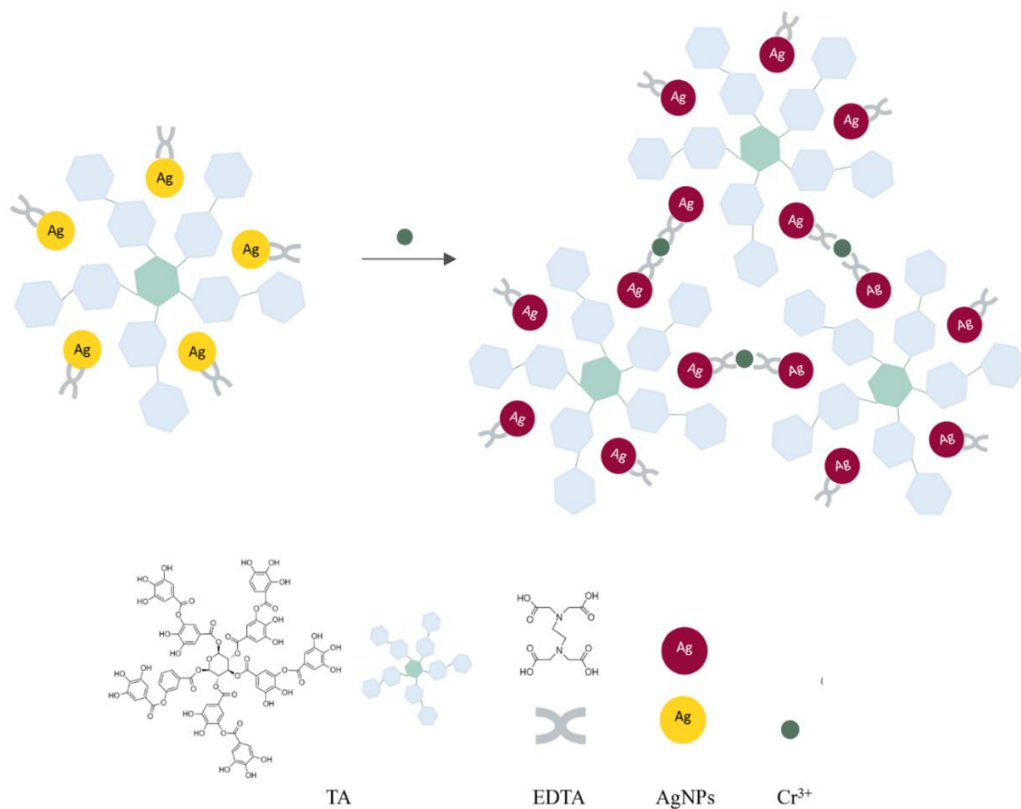


(ก)



(ข)

ภาพประกอบ 29 ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM ของ (ก) สารละลายอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ก่อนเติม Cr^{3+} และ (ข) หลังเติม Cr^{3+} แสดงการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน



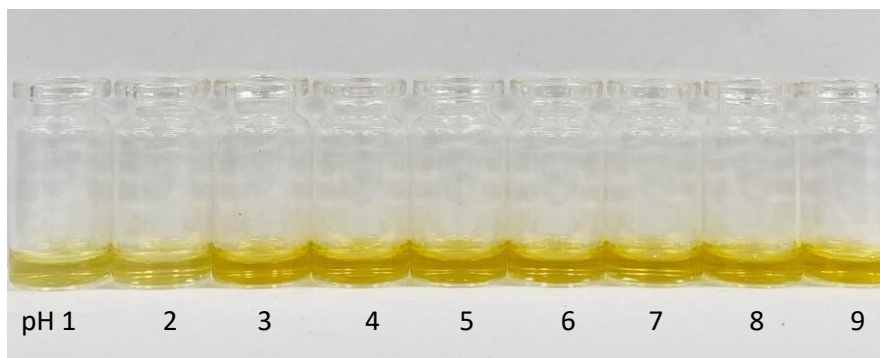
ภาพประกอบ 30 แสดงกลไกที่เป็นไปได้ในการเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs ที่ถูกเหนี่ยวนำโดย Cr^{3+} ในสารละลาย

การศึกษา pH และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs

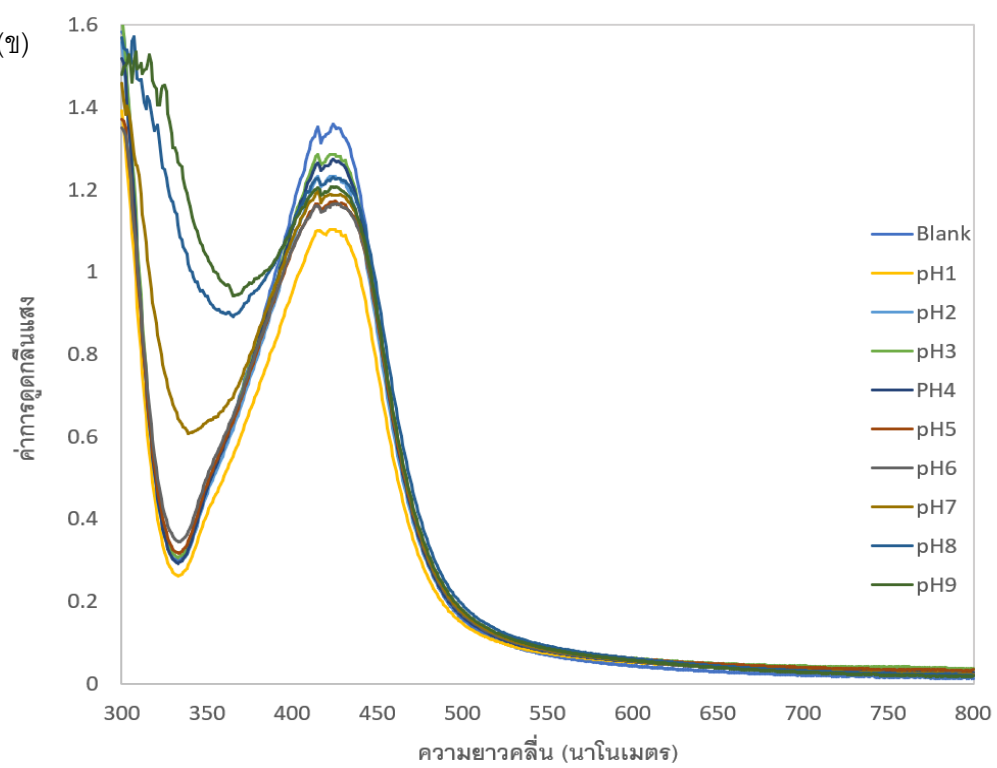
การหา pH ที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัด Cr^{3+}

การศึกษาช่วง pH ที่เหมาะสมของ TA-EDTA-AgNPs สำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในงานวิจัยนี้ อาศัยการเปรียบเทียบระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของ TA-EDTA-AgNPs ก่อนและหลังเติม Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ในช่วง pH 1.0 – 9.0 ดังภาพประกอบที่ 31 (ก) พบว่า สารละลาย TA-EDTA-AgNPs ก่อนเติม Cr^{3+} ที่ pH 1.0 และ 2.0 มีสีจางลง ในขณะที่ pH 3.0 ขึ้นไป สารละลาย TA-EDTA-AgNPs มีลักษณะของสีคงเดิม สอดคล้องกับสเปกตรัมดังภาพประกอบที่ 31 (ข) โดยที่ pH 1.0 และ 2.0 มีค่าการดูดกลืนแสงที่ต่ำกว่าที่ pH อื่น ๆ เนื่องจาก ในสภาวะดังกล่าวมีผลทำให้อนุภาคนาโนเงินเกิดความไม่เสถียร จากนั้นเมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน Cr^{3+} ลงใน TA-EDTA-AgNPs ที่ pH 1.0 – 9.0 ดังภาพประกอบที่ 32 (ก) และ (ข) พบว่า สารละลาย TA-EDTA-AgNPs มีการเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองเป็นสีแดง ในช่วง pH 3.0 – 6.0 เป็นผลมาจาก Cr^{3+} เหนี่ยวนำให้เกิดการรวมตัว (Aggregation) ของอนุภาคนาโนเงินในสารละลาย โดยจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง SPR ที่มีการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคนาโนเงินมีค่ามากที่สุดที่ pH เท่ากับ 3.0 (ภาพประกอบที่ 33) ในทางกลับกัน ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสารผสมระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} ณ ช่วง pH 7.0 – 9.0 เนื่องจาก Cr^{3+} สามารถเกิดสารประกอบกับ OH^- ในสารละลายแทนการเกิดกับ EDTA บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน ซึ่งเป็นผลทำให้อนุภาคนาโนเงินไม่เกิดการรวมตัวกัน ดังนั้นจากผลการทดลอง จึงสรุปได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัด Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs เท่ากับ pH 3.0

(ก)

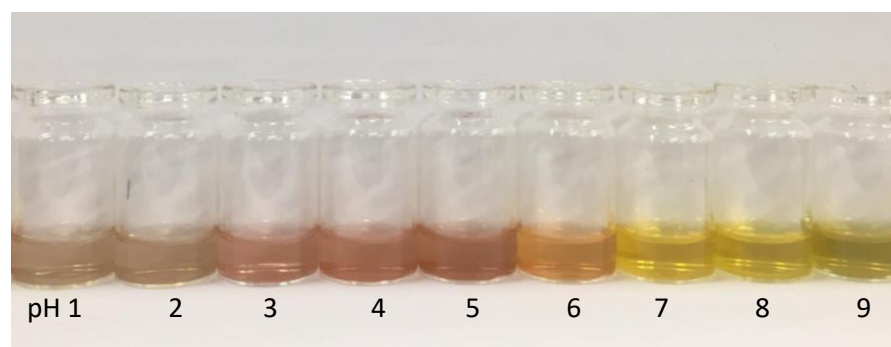


(ข)

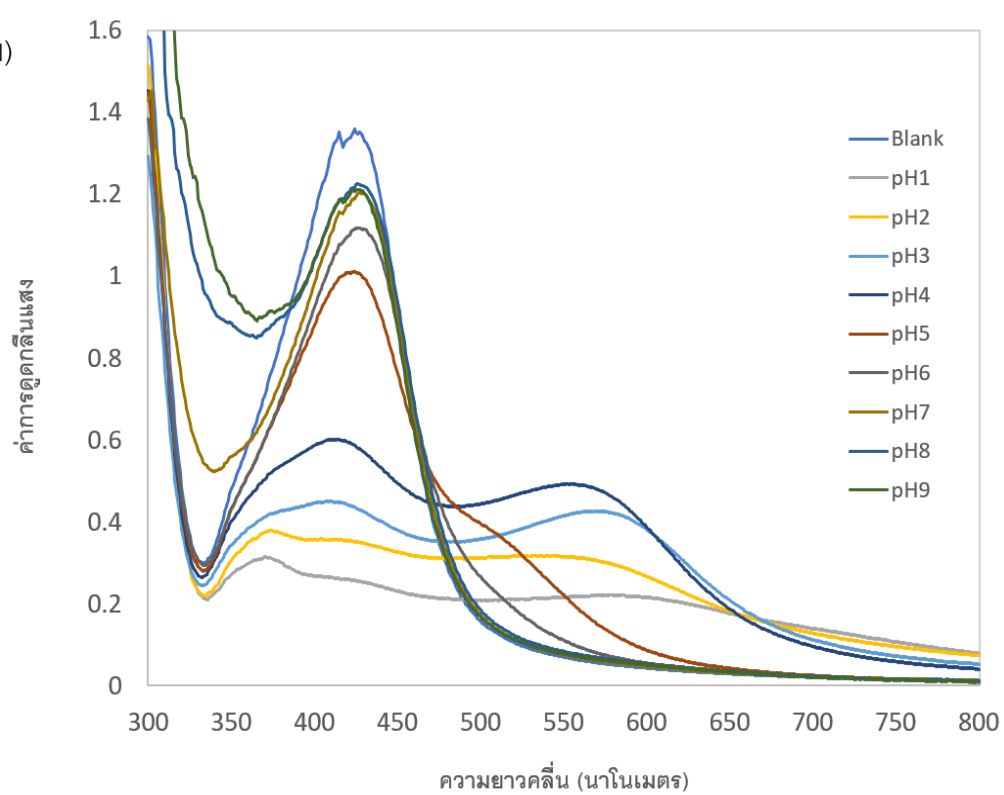


ภาพประกอบ 31 (ก) แสดงสีของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs และ (ข) สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs ก่อนเติม Cr^{3+} ในช่วง pH 1.0 – 9.0

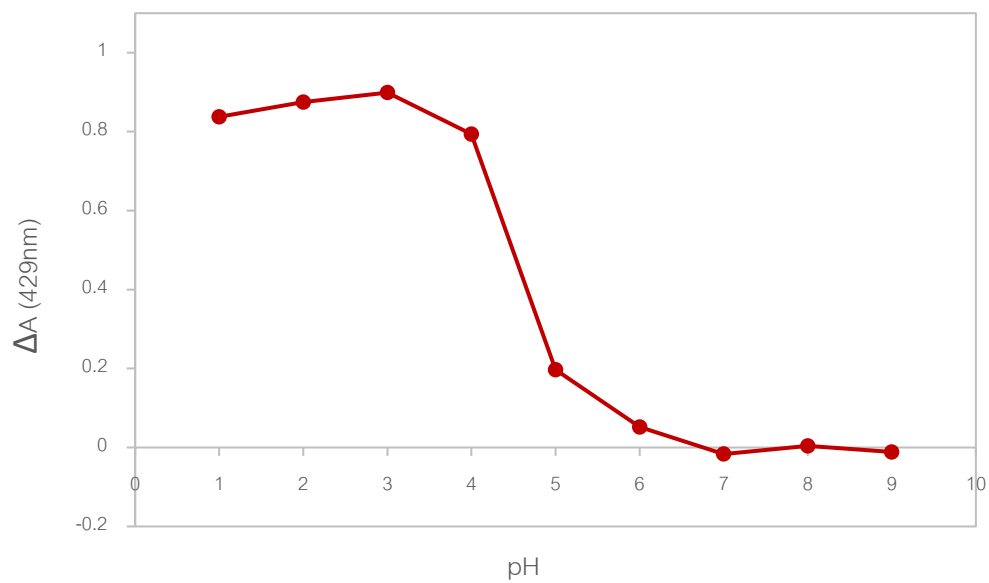
(ก)



(ข)



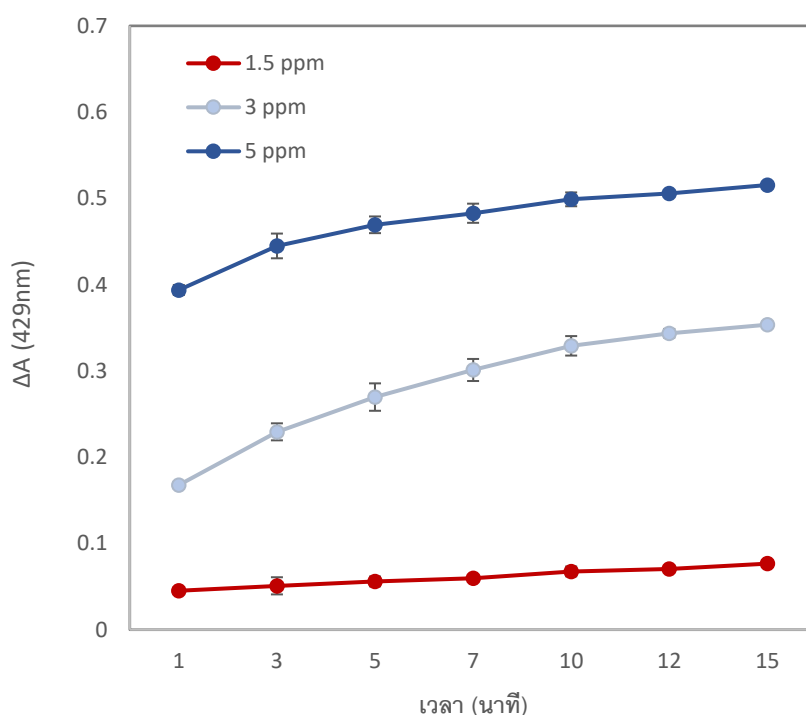
ภาพประกอบ 32 (ก) แสดงสีของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs และ (ข) สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs หลังเติม Cr^{3+} ในช่วง pH 1.0 – 9.0



ภาพประกอบ 33 ค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของ TA-EDTA-AgNPs หลังเติมสารละลาย Cr^{3+} ในช่วง pH 1.0 – 9.0

การหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัด Cr^{3+}

การศึกษาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} โดยการใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี ทำการเติมสารละลายมาตรฐาน Cr^{3+} ความเข้มข้น 1, 3 และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร ที่เวลา 1, 3, 5, 7, 10, 12 และ 15 นาที พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องในช่วง 1 – 10 นาที โดยหลังจาก 10 นาที พบว่าค่าการดูดกลืนแสงมีค่าลดลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังภาพประกอบที่ 34 ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายแสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย TA-EDTA-AgNPs หลังเติม Cr^{3+} ที่เวลา 1, 5, 10 และ 15 นาที จะเห็นได้ว่า ที่เวลา 10 และ 15 นาที สารละลายมีลักษณะการเปลี่ยนแปลงสีที่ไม่แตกต่างกัน ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการตรวจวัด Cr^{3+} ด้วย TA-EDTA-AgNPs ที่เวลา 10 นาที เนื่องจากเป็นเวลาที่เหมาะสมและเพียงพอสำหรับการตรวจวัดเชิงสีสำหรับการทดลองต่อไป



ภาพประกอบ 34 (ก) ค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร ของสารผสมระหว่าง TA-EDTA-AgNPs และ Cr^{3+} ที่ความเข้มข้น 1, 3, 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ในช่วงเวลาแตกต่างกัน (1, 3, 5, 7, 10, 12 และ 15 นาที)

การศึกษาการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบ ที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}

การศึกษาการรบกวนของไอออนอื่น ๆ ที่มีผลต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการเติมสารละลายไอออนบวก และไอออนลบชนิดต่าง ๆ ที่ช่วงระดับความเข้มข้น 0.05 – 2.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตร ลงในสารละลายผสมระหว่าง TA-EDTA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตรกับ Cr^{3+} มาตรฐานความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ในสภาวะที่ pH 3.0 ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ 429 นาโนเมตร พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} ก่อนและหลังเติมไอออนอื่น ๆ ที่มีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง ± 5 มีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกัน โดยความเข้มข้นสูงสุดของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่ TA-EDTA-AgNPs สามารถทนต่อการรบกวนในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} แสดงในตาราง 1 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า TA-EDTA-AgNPs มีการรบกวนจากไอออนชนิดอื่น ๆ อย่างไม่มีนัยสำคัญในการจับกับ Cr^{3+} และยังสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ดังนั้น TA-EDTA-AgNPs มีความเหมาะสมในการศึกษาเพื่อใช้เป็น Colorimetric sensor สำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างต่อไป

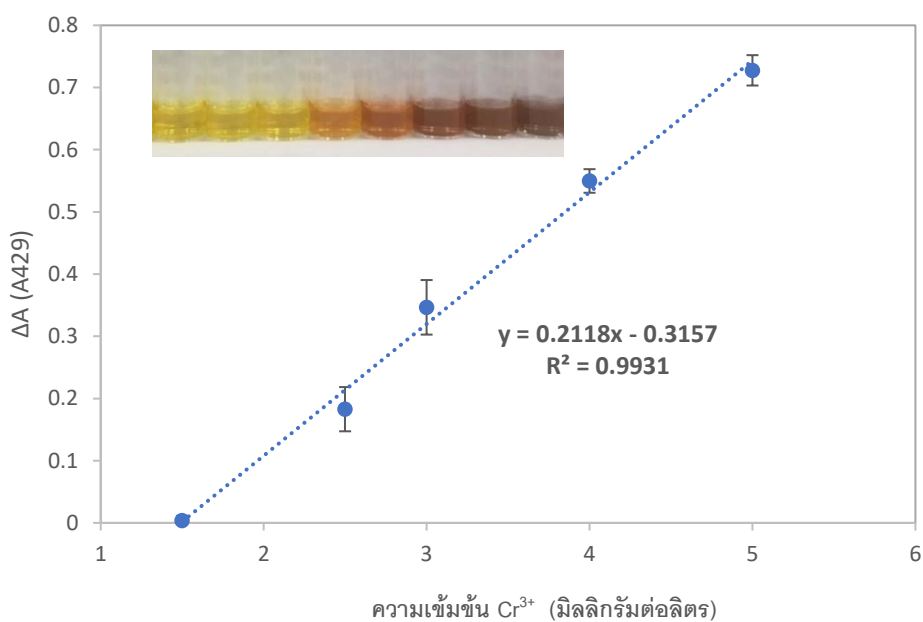
ตาราง 1 ผลการรบกวนของไอออนบวก และไอออนลบ ที่มีต่อค่าการดูดกลืนแสงของการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+}

ไอออนชนิดต่าง ๆ	จำนวนเท่าของโมลไอออนต่าง ๆ ต่อ Cr^{3+} ที่สามารถทนต่อการรบกวน
Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Cl^- , NO_3^-	500
Ni^{2+}	250
Na^+	200
Cu^{2+} , Ca^{2+}	100
Fe^{3+} , Mg^{2+}	50

การศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี

การประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} จากผลการทดลองโดยเมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน Cr^{3+} ในช่วงความเข้มข้น 1.0 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ในสภาวะบัฟเฟอร์กรดที่ pH 3.0 เมื่อปฏิกิริยาผ่านไป 10 นาที ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร พบว่า กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงกับความเข้มข้น Cr^{3+} (ภาพประกอบ 35) มีความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 1.5 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี (R^2) เท่ากับ 0.9931 ชีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (3SD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ (10SD) เท่ากับ 0.051 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 0.17 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

การตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในสารตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหาปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร จำนวนทั้งสิ้น 3 ชนิด โดยเมื่อนำสารละลายตัวอย่าง ปริมาตร 1 มิลลิลิตร เติมลงในสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ในสภาวะกรด pH 3.0 จับเวลา 10 นาที แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตร พบว่า ปริมาณ Cr^{3+} ที่ตรวจวัดได้ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหารมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากวิธีมาตรฐาน ดังแสดงในตาราง 2 แสดงให้เห็นว่า TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} อย่างจำเพาะเจาะจงและสามารถตรวจวัดได้ในสารตัวอย่างจริง



ภาพประกอบ 35 กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 nm ที่ลดลงของ TA-EDTA-AgNPs และความเข้มข้นของ Cr^{3+} ในช่วง 1.5 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร

ตาราง 2 ปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหารที่ตรวจวัดได้เมื่อใช้ TA-EDTA-AgNPs เป็น เซ็นเซอร์ทางเคมี เปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐาน

ตัวอย่าง	วิธีวิจัย (มิลลิกรัมต่อเม็ด)	RSD, % (n=3)	วิธีมาตรฐาน (มิลลิกรัมต่อเม็ด)	RSD, %
ตัวอย่างที่ 1	0.104	2.66	0.100	1.27
ตัวอย่างที่ 2	0.189	2.25	0.187	0.93
ตัวอย่างที่ 3	0.21	4.98	0.204	1.06

บทที่ 5

สรุป อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน เพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร โดยใช้กรดแทนนิก และอัสกีตินิก ทำหน้าที่เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิวบนอนุภาคนาโนเงิน เนื่องจาก โมเลกุลทั้งสองมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับ Cr^{3+} ในสารละลาย ได้แก่ หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอนิล โดยในงานวิจัยนี้มีอนุภาคนาโนเงินที่ทำการสังเคราะห์ทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก ได้เป็น TA-AgNPs, อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอัสกีตินิก ได้เป็น EDTA-AgNPs และอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิกทำงานร่วมกับอัสกีตินิก ได้เป็น TA-EDTA-AgNPs โดยผลการวิจัยสามารถสรุปได้ดังนี้

อนุภาคนาโนเงินชนิด EDTA-AgNPs มีปริมาณอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ต่ำ โดยยืนยันได้จากสีของสารละลาย และค่าการดูดกลืนแสงที่น้อยกว่า 0.1 จึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับการตรวจวัด Cr^{3+} ได้ ในขณะที่อนุภาคนาโนเงินชนิด TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs มีลักษณะของสารละลายเป็นสีเหลืองชัดเจน และมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็น ที่ความยาวคลื่น 435 และ 429 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินชนิด TA-EDTA-AgNPs โดยใช้ภาพถ่ายจากเทคนิค TEM พบว่าอนุภาคนาโนเงินมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 22 นาโนเมตร และกระจายได้ดีในสารละลาย สำหรับการยืนยันชนิดของหมู่ฟังก์ชันของตัวดัดแปลงพื้นผิวบนอนุภาคนาโนเงิน ได้อาศัยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า สเปกตรัมของ TA-EDTA-AgNPs ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่พบในกรดแทนนิก และอัสกีตินิก แสดงให้เห็นว่า กรดแทนนิก และอัสกีตินิก สามารถนำมาใช้เป็นตัวดัดแปลงบนพื้นผิวบนอนุภาคนาโนเงินได้

การศึกษการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+} พบว่า TA-EDTA-AgNPs สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} เพียงชนิดเดียวเท่านั้น และสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายโดยเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ในขณะที่อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิกเพียงชนิดเดียว (TA-AgNPs) จะเลือกจับกับทั้ง Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+} โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับไอออนที่เลือกจับ แสดงให้เห็นว่า มีเพียงอนุภาคนาโนเงินชนิด

Co-stabilized เท่านั้นที่เหมาะสมแก่การนำมาศึกษาเพื่อพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีในการตรวจวัด Cr^{3+} ต่อไป โดยจากผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินดังกล่าว จึงนำไปสู่ การศึกษาการจับกันระหว่าง TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี- วิสเปิลสเปคโทรสโกปี พบว่าการเติม Cr^{3+} ลงในสารละลาย TA-EDTA-AgNPs มีผลทำให้ค่าการ ดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตรลดลง ในขณะที่เดียวกัน ที่ 580 นาโนเมตร พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสง ที่เพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล และคาร์บอนิลของกรดแทนนิก และอิตีที่obenพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินกับ Cr^{3+} ในสารละลาย ส่งผลให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการ Aggregation สอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM นอกจากนี้ค่าการดูดกลืนแสงที่ ลดลงที่ 429 นาโนเมตร แสดงความสัมพันธ์อย่างเป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ Cr^{3+} โดยให้ค่า R^2 อยู่ที่ 0.9926 ซึ่งมีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ Cr^{3+} กับการ เปลี่ยนแปลงสัญญาณในช่วงความยาวคลื่นอื่น ๆ

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ของ TA-EDTA-AgNPs ในการจับกับ Cr^{3+} ได้ทำการศึกษา ทั้งหมด 2 ปัจจัย ได้แก่ pH และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยการหาสภาวะของ pH ที่ เหมาะสม ผู้วิจัยได้เลือกศึกษาในช่วง pH 1.0 - 9.0 พบว่าสารละลาย TA-EDTA-AgNPs ก่อนเติม Cr^{3+} ที่ pH 1.0 - 2.0 สารละลายมีสีที่จางลง เนื่องจากอนุภาคนาโนเงินเกิดความไม่เสถียร ในขณะที่ ที่ pH ตั้งแต่ 3.0 ขึ้นไป สารละลายมีลักษณะและค่าการดูดกลืนแสงคงเดิม จากนั้นเมื่อทำการเติม Cr^{3+} ลงในสารละลาย TA-EDTA-AgNPs พบว่า ที่ pH 3.0 สารละลายผสมมีการเปลี่ยนแปลงสี อย่างชัดเจน สอดคล้องกับการลดลงของค่าการดูดกลืนแสง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร ที่ มีค่าที่สุด ดังนั้น pH 3.0 จึงเป็น pH ที่เหมาะสมในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในสารตัวอย่างต่อไป สำหรับการศึกษเวลาที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ทำได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสง ในช่วง 1 – 15 นาที ซึ่งพบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องในช่วง 1 – 10 นาที แต่เมื่อเวลาผ่านไปหลังจาก 10 นาที ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผสมระหว่าง อนุภาคนาโนเงินกับ Cr^{3+} มีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ จึงสรุปได้ว่า ที่เวลา 10 นาที เป็น เวลาที่เพียงพอและเหมาะสมในการตรวจวัด Cr^{3+} นอกจากนี้ ได้มีการศึกษาผลการรบกวนจาก ไอออนชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการจับกันของ TA-EDTA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยไอออนที่ได้นำมาศึกษา ได้แก่ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- และ NO_3^- จากผลการทดลองพบว่าไม่มีการรบกวนจากไอออนชนิดอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ โดยค่าการ ดูดกลืนแสงก่อนและหลังเติมไอออนชนิดต่าง ๆ มีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนไม่เกิน ± 5

จากผลการทดลองข้างต้น นำมาสู่การศึกษาการประยุกต์ใช้ TA-EDTA-AgNPs สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร จำนวน 3 ชนิด ทำการเตรียมตัวอย่าง โดยนำสารตัวอย่างแต่ละชนิดมาทำการย่อยในสภาวะกรด พบว่าเมื่อทำการตรวจวัดภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ปริมาณ Cr^{3+} ในสารตัวอย่างที่ตรวจวัดได้ด้วย TA-EDTA-AgNPs มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ตรวจวัดได้ด้วยวิธีมาตรฐาน โดยมีกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ในช่วง 1.5 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี (R^2) เท่ากับ 0.9931 ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุด (3SD) เท่ากับ 0.051 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ข้างต้นแสดงให้เห็นว่า TA-EDTA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในสารตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ

สำหรับการนำงานวิจัยไปประยุกต์ใช้ ผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะว่า ในการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ของ TA-EDTA-AgNPs สามารถเลือกติดตามสัญญาณการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งจากเทคนิคของสเปกโทรสโกปีที่ได้กล่าวไปข้างต้น และจากสีของสารละลายโดยอาศัยการสังเกตด้วยตาเปล่า โดยจะสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจนได้ในช่วงความเข้มข้น 2.5 – 5.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งสามารถนำวิธีที่พัฒนานี้ไปประยุกต์ใช้ในภาคสนาม เพราะมีความสะดวก และมีขั้นตอนที่ไม่ซับซ้อน นอกจากนี้ TA-EDTA-AgNPs สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณไอออนที่มีความเป็นพิษในผลิตภัณฑ์เสริมอาหาร ได้แก่ CrO_4^{2-} และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ สำหรับการพิสูจน์การเกิด Aggregation ของอนุภาคนาโนเงิน TA-EDTA-AgNPs สามารถยืนยันโดยใช้เทคนิคอื่น ๆ เพิ่มเติม ยกตัวอย่างเช่น เทคนิค Dynamic light scattering (DSL) และเทคนิคภาพถ่าย SEM โดยเทคนิคดังกล่าวจะแสดงการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคนาโนเงินเมื่อเกิดการรวมตัวกันได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น

บรรณานุกรม

Cefalu, W. T., & Hu, F. B. (2004). Role of Chromium in Human Health and in Diabetes.

Diabetes Care, 27(11), 2741.

Feng, J., Jin, W., Huang, P., & Wu, F. (2017). *Highly selective colorimetric detection of Ni²⁺ using silver nanoparticles cofunctionalized with adenosine monophosphate and sodium dodecyl sulfonate* (Vol. 19).

Ghodake, G. S., Shinde, S. K., Saratale, R. G., Kadam, A. A., Saratale, G. D., Syed, A., . . .

Kim, D.-Y. (2018). Colorimetric detection of Cu²⁺ based on the formation of peptide–copper complexes on silver nanoparticle surfaces. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1414-1422.

Glinsmann, W. H., & Mertz, W. (1966). Effect of trivalent chromium on glucose tolerance.

Metabolism: clinical and experimental, 15(6), 510-520.

Kailasa, S. K., Chandel, M., Mehta, V. N., & Park, T. J. (2018). Influence of ligand chemistry on silver nanoparticles for colorimetric detection of Cr³⁺ and Hg²⁺ ions.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 195, 120-127.

Lopes, L. C. S., Brito, L. M., Bezerra, T. T., Gomes, K. N., Carvalho, F. A. D. A., Chaves, M.

H., & Cantanhede, W. (2018). Silver and gold nanoparticles from tannic acid: synthesis, characterization and evaluation of antileishmanial and cytotoxic activities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 90, 2679-2689.

Miller-Ihli, N. J. (1996). Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the

Determination of the Chromium Content of Selected U.S. Foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 9(4), 290-300.

Mourdikoudis, S. P., Roger M; & Thanh, Nguyen T. K. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, 10(27), 12871-12934.

Oktor, K., Yilmaz, S., Türker, G., & Erkus-Duman, E. (2008). Speciative determination of Cr (III) and Cr (VI) in dyeing waste water of Dil Creek discharge to Izmit Gulf (Izmit-

- Kocaeli, Turkey) by ICP-AES. *Environmental monitoring and assessment*, 141, 97-103.
- Petryayeva, E., & J Krull, U. (2011). *Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, bioassays and Biosensing—A Review* (Vol. 706).
- Rajib, A., Saiful, I., Razu, A., Tariqur, R., Atowar, R., & Abu, B. I. (2016). Detection of Chromium (Cr) using X-ray Fluorescence Technique and Investigation of Cr Propagation from Poultry Feeds to Egg and Chicken Flesh. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 5(7), 243-247.
- Rakhunde, R., Deshpande, L., & Juneja, H. D. (2012). Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(7), 776-810.
- Ranoszek-Soliwoda, K., Tomaszewska, E., Socha, E., Krzyczmonik, P., Ignaczak, A., Orłowski, P., . . . Grobelny, J. (2017). The role of tannic acid and sodium citrate in the synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(8), 273.
- Ravindran, A., Mani, V., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2011). Selective colorimetric sensing of cysteine in aqueous solutions using silver nanoparticles in the presence of Cr^{3+} . *Talanta*, 85(1), 533-540.
- Sharif, T., Niaz, A., Najeeb, M., Zaman, M. I., Ihsan, M., & Sirajuddin. (2015). Isonicotinic acid hydrazide-based silver nanoparticles as simple colorimetric sensor for the detection of Cr^{3+} . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 402-408.
- Shrivastava, K., Sahu, S., Patra, G. K., Jaiswal, N. K., & Shankar, R. (2016). Localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles for sensitive colorimetric detection of chromium in surface water, industrial waste water and vegetable samples. *Analytical Methods*, 8(9), 2088-2096.
- Sileikaite, A., Puiso, J., Prosycevas, I., & Tamulevicius, S. (2009). *Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate* (Vol. 15).

- Thompson, J. J., & Houk, R. S. (1986). Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for multielement flow injection analysis and elemental speciation by reversed-phase liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 58(12), 2541-2548.
- Weerasinghe, A. J., Schmiesing, C., & Sinn, E. (2009). *Highly sensitive and selective reversible sensor for the detection of Cr³⁺* (Vol. 50).
- Wei, J., Chen, J., Yue, G., Hu, L., Zhao, D., Zhu, J., . . . Zhao, P. (2018). *Development of a novel tridentate ligand for colorimetric detection of Mn²⁺ based on AgNPs* (Vol. 202).
- Wu, S., Zhang, K., Wang, Y., Mao, D., Liu, X., Yu, J., & Wang, L. (2014). *A novel Cr³⁺ turn-on probe based on naphthalimide and BINOL framework* (Vol. 55).
- Xi-Feng Zhang; et al. (2016). Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications ,and Therapeutic Approaches. *International of Molecular Sciences*, 17(1534), 1-34.
- Xia, N., Yang, J., & Wu, Z. (2015). Fast, high-yield synthesis of amphiphilic Ag nanoclusters and the sensing of Hg²⁺ in environmental samples. *Nanoscale*, 7(22), 10013-10020.
- Xu, Y., Dong, Y., Jiang, X., & Zhu, N. (2013). Colorimetric Detection of Trivalent Chromium in Aqueous Solution Using Tartrate-Capped Silver Nanoparticles as Probe. *J Nanosci Nanotechnol*, 13, 6820-6825.
- Xue, D., Zheng, C., Fan, C., Liu, G., & Pu, S. (2015). A colorimetric fluorescent sensor for Cr³⁺ based on a novel diarylethene with a naphthalimide-rhodamine B group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 303-304, 59-66.
- Zeiner, M. R., I; & Steffan, I. (2007). *Analytical Methods for the Determination of Heavy Metals in the Textile Industry* (Vol. 56).
- Zeta Potential Analysis of Nanoparticles. (2012). *Nanocomposix*, 1.1, 1-6.
- Zhang, H., Zhang, G., Xu, J., Wen, Y., Ming, S., Zhang, J., & Ding, W. (2018). Highly sensitive “turn-on” fluorescent chemical sensor for trace analysis of Cr³⁺ using electro-synthesized poly(N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)-l-histidine).

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 191, 79-87.

Zhang, M., Gong, L., Sun, C., Li, W., Chang, Z., & Qi, D. (2019). A new fluorescent-colorimetric chemosensor based on a Schiff base for detecting Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 214, 7-13.

Zhang, N., Suleiman, J. S., He, M., & Hu, B. (2008). Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta*, 75(2), 536-543.

Zhang, Z., Zhou, Y., Yang, J.-K., Wang, P., Su, X., Zhao, H., & He, Y. (2015). Colorimetric detection Cr^{3+} in aqueous solution based on cofunctionalized silver nanoparticles modified with 4-nitrobenzenethiol and 4-mercaptobenzoic acid. *Nano*, 10(7), 1550095.

Zhou, Y., Zhao, H., Li, C., He, P., Peng, W., Yuan, L., . . . He, Y. (2012). Colorimetric detection of Mn^{2+} using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe. *Talanta*, 97, 331-335.

กานต์พิมล กรไกร และ รินา ภัทรมานนท์. (2560). อนุภาคเงินนาโนสังเคราะห์ด้วยสารสกัดจากพืชและความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.*, 45(1), 34-52.

จิระฉัตร ศรีแสน. (2560). ผลกระทบของโครเมียม และสารประกอบโครเมียมต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 189.

ชนัตถ์ โชคเจริญรัตน์. (2560). การตรวจวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ในลำน้ำแม่กลองด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี. Paper presented at the *วิจัยและนวัตกรรม ขับเคลื่อนเศรษฐกิจและสังคม, พิษณุโลก*.

ณัฐพันธุ์ ศุภกา. (2549). เปิดโลกวัสดุนาโน. *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, 8-12.

วีณา ชูโชติ และ มงคล เพ็ญสายใจ. (2543). การดูดซับโครเมียมโดย *Chlorella*. *วารสารพระจอมเกล้าลาดกระบัง*, 8(1), 26-30.

คันศนีย์ รักไทยเจริญชีพ. (2558, มกราคม). ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ในงานทดสอบวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์. *กรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 63(197), 38-40.

สนอง เอกสิทธิ์. (2558, มีนาคม). การสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบควบคุมสัณฐานวิทยา การจัดการความรู้เพื่อแปรรูปผลงานวิจัยพื้นฐานให้เป็นผลิตภัณฑ์นวัตกรรมทำกำไร. วารสารสถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีขั้นสูง, 1, 1-16.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	สุพาณี แสงสิน
วัน เดือน ปี เกิด	23 ธันวาคม 2537
สถานที่เกิด	อุดรดิตถ์
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี เคมี (กศ.บ.) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ มัธยมศึกษา อุดรดิตถ์ดรุณี ประถมศึกษา อนุบาลอุดรดิตถ์
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 11 หมู่ 4 ตำบลคิ่งตะเภา อำเภอเมือง จังหวัดอุดรดิตถ์ 53000

