



การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวสำหรับการตรวจวัดเหล็ก(III)
SYNTHESIS OF MODIFIED SILVER NANOPARTICLES FOR DETERMINATION OF
IRON(III)

ธนภัทร เกิดก๊ก

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

2562

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวสำหรับการตรวจวัดเหล็ก(III)



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

SYNTHESIS OF MODIFIED SILVER NANOPARTICLES FOR DETERMINATION OF
IRON(III)



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

Faculty of Science, Srinakharinwirot University

2019

Copyright of Srinakharinwirot University

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวสำหรับการตรวจวัดเหล็ก(III)
ของ
ธนัทธ เกิดกัก

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

(รองศาสตราจารย์ นายแพทย์ฉัตรชัย เอกปัญญาสกุล)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์

..... ที่ปรึกษาหลัก	 ประธาน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ)	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จอมใจ สุกใส)
..... ที่ปรึกษาร่วม	 กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แพน ทองเรือง)	(ดร.สุชีวิน โชติชัยวาลย์กุล)

ชื่อเรื่อง	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวสำหรับการตรวจวัดเหล็ก(III)
ผู้วิจัย	ธนภัทร เกิดก๊ก
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. แพน ทองเรือง

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกัน (4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs) ที่สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และมีความเสถียรสูง เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ Fe^{3+} เมื่อทำการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่มีต่อไอออนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} พบว่า 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มีความจำเพาะต่อ Fe^{3+} มากกว่าไอออนชนิดอื่น ๆ โดยมีการเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีเหลืองเข้มเป็นสีน้ำตาลเข้ม เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินดังกล่าวมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ Fe^{3+} โดยตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร พบว่าให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นของ Fe^{3+} ตั้งแต่ 3.0-100.0 มิลลิกรัมต่อลิตรโดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นเท่ากับ 0.9997 มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (3SD) 0.13 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (10SD) 3.04 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ยังมีค่าความเที่ยงทั้งแบบภายในวันเดียวกัน และแบบระหว่างวันสูง (%RSD < 2.0 ; n=3) วิธีที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมได้เป็นผลสำเร็จและให้ผลการวิเคราะห์ที่สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลง, การวิเคราะห์เหล็ก (III)

Title	SYNTHESIS OF MODIFIED SILVER NANOPARTICLES FOR DETERMINATION OF IRON(III)
Author	DHANAPAT KERDKOK
Degree	MASTER OF SCIENCE
Academic Year	2019
Thesis Advisor	Assistant Professor Piyada Jittangprasert
Co Advisor	Assistant Professor Pan Tongraung

In this study, the simple synthesis of high-stability silver nanoparticles using co-stabilizing agents (4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs) were developed for the determination of Fe^{3+} . The selectivity of 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs with various cations including Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} were carried out. The results showed a high selectivity of 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs for Fe^{3+} over other cations. The color of the solution obviously changed from a dark yellow to a dark brown solution. The 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs was then applied as a sensor of Fe^{3+} by monitoring the absorbance at a wavelength 360 nm. The linear calibration curve was obtained over the Fe^{3+} concentration range of 3.0-100.0 mg/L with high correlation coefficient ($r^2 = 0.9997$). The limit of detection (3SD) was 0.13 mg/L and the limit of quantitation (10SD) was 3.04 mg/L. In addition, the developed method using 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs as a sensor had high intra-day and inter-day precisions (%RSD < 2.0; n=3). This developed method was successfully applied for the quantitative analysis of Fe^{3+} in wastewater from the factory. The results were in good agreement with those obtained from the atomic absorption spectroscopic technique.

Keyword : Modified silver nanoparticles, Determination of Iron (III)

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ ด้วยความช่วยเหลือจากผศ.ดร.ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และผศ.ดร.แพน ทองเรือง อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ท่านทั้งสองเมตตาคอยให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะต่าง ๆ ในการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นตลอดการวิจัยจนผ่านไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒและเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำปริญญานิพนธ์และคอยช่วยเหลืออำนวยความสะดวกด้านธุรกรรมต่าง ๆ ตลอดการวิจัย นอกจากนี้ต้องขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ที่เป็นกำลังใจคอยช่วยเหลือในยามลำบากเสมอมา

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดามารดา ครอบครัว และผู้มีพระคุณทุกท่าน ที่สนับสนุนเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษา และเป็นกำลังใจในการศึกษาครั้งนี้ สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณพระคุณบิดามารดาและบูรพาจารย์ทุกท่าน ที่ได้อบรมสั่งสอน ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ เมตตาแก่ผู้วิจัยตลอดมา และเป็นกำลังใจที่สำคัญที่ทำให้การวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ธนภัทร เกิดกัก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูปภาพ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
ภูมิหลัง	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	5
ความสำคัญของงานวิจัย	5
ขอบเขตของงานวิจัย	5
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	6
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
อนุภาคนาโน	7
ความสำคัญของเหล็ก	11
งานที่วิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
งานวิจัยที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} โดยใช้อนุภาคนาโน.....	12
งานวิจัยที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} โดยใช้อนุภาคนาโนเงิน	14
งานวิจัยที่เกี่ยวกับการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินในการวิเคราะห์ไอออนชนิดต่าง ๆ	20
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	24
เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	24

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	25
วิธีดำเนินการทดลอง	25
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	30
การสังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediy]bis(nitrilomethyldyne)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L) สำหรับใช้เป็นตัวดัดแปลงอนุภาคนาโนเงิน	31
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), sodium citrate (CT), และ tannic acid (TA) ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs.....	33
การศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs.....	37
การศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น กับไอออนบวก ชนิดต่าง ๆ	38
การศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการจับกันระหว่าง Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT- EDTA-L-TA-AgNPs	40
การศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} โดยการไทเทรต ด้วย เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี.....	41
การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม	46
บทที่ 5 สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	48
บรรณานุกรม	50
ประวัติผู้เขียน.....	55

สารบัญตาราง

หน้า

ตาราง 1 อัตราส่วนปริมาณของไอออนรบกวนที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+}	40
ตาราง 2 ปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียเมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น (4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs) และวิธีอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS).....	47



สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพประกอบ 1 โครงสร้างของ (ก) Schiff base-benzene2,4-diol (L), (ข) 4-aminothiophenol (4-ATP), (ค) Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), (ง) Sodium citrate (CT) และ (จ) Tannic acid (TA)	4
ภาพประกอบ 2 การเกิดปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance โดยแสดงการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระในแถบเหนี่ยวนำระหว่างรอยต่อของอนุภาค	8
ภาพประกอบ 3 การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาคนาโนทอง (AuNPs) เมื่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนเปลี่ยนไป	9
ภาพประกอบ 4 ลักษณะการเกิดการระงับการวาวแสงของอนุภาคนาโนคาร์บอนเมื่อมี Fe^{3+}	12
ภาพประกอบ 5 โครงสร้างของกรดแทนนิก (tannic acid)	13
ภาพประกอบ 6 ความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนทองที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย PTA ที่มีต่อไอออนชนิดต่าง ๆ	13
ภาพประกอบ 7(ก) โครงสร้างของ N-acetyl-L-cysteine (ข) การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงผิวด้วย N-acetyl-L-cysteine เมื่อเติมสารละลาย Fe^{3+}	14
ภาพประกอบ 8(ก) สเปกตรัมแสดงการรบกวนของ Hg^{2+} ที่มีผลต่อการตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} (ข) โครงสร้างของ L-cysteine	15
ภาพประกอบ 9 โครงสร้างของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA)	16
ภาพประกอบ 10 สีและสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเงินที่ตอบสนองต่อไอออนต่าง ๆ เมื่อกำหนดให้ (ก) สารละลายอ้างอิง, (ข) Cd^{2+} , (ค) Mn^{2+} , (ง) Zn^{2+} , (จ) Cr^{3+} , (ฉ) Mg^{2+} , (ช) Ni^{2+} , (ซ) Ca^{2+} , (ฅ) Pb^{2+} , (ญ) Cu^{2+} , (ฎ) Co^{2+} และ (ฏ) Fe^{3+}	16
ภาพประกอบ 11(ก) สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่ทำการดัดแปลงผิวด้วยสารสกัดจากธรรมชาติ เมื่อเติมไอออนชนิดต่าง ๆ และ (ข) สเปกตรัมแสดงความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน	17
ภาพประกอบ 12(ก) โครงสร้างของ ascorbic acid และ (ข) โครงสร้างของ Agar	18

ภาพประกอบ 13 ลักษณะการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ ascorbic acid และ Agar เป็นตัวตรวจวัด Fe^{2+} , H_2O_2 และน้ำตาลกลูโคสผ่านปฏิกิริยาเฟนตัน	18
ภาพประกอบ 14(ก) โครงสร้างของ Schiff base-naphthalene-2-ol, L และ (ข) โครงสร้างของ 4-aminothiophenol	19
ภาพประกอบ 15(ก) การเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของ L-4-aminothiophenol-AgNPs ที่มีต่อไอออนบวกชนิดต่าง ๆ และ (ข) กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของ Fe^{3+} กับผลต่างค่าการดูดกลืนแสง	20
ภาพประกอบ 16 โครงสร้างของ glutathione (GSH)	21
ภาพประกอบ 17 การสังเคราะห์และการทำงานของ GSH-AgNPs เมื่อเติม Ni^{2+} และ ethylenediamine	21
ภาพประกอบ 18(ก) โครงสร้างของ N-(2-hydroxybenzyl)-valine (VP) และ 18(ข) โครงสร้างของ N-(2-hydroxybenzyl)-isoleucine (ILP)	22
ภาพประกอบ 19 สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัวดัดแปลงชนิดต่าง ๆ เมื่อนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนต่าง ๆ	23
ภาพประกอบ 20 การสังเคราะห์ Schiff base-benzene-2,4-diol (L)	26
ภาพประกอบ 21 สเปกตรัม ^1H -NMR ของลิแกนด์ L โดยมี DMSO- d_6 เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	31
ภาพประกอบ 22 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของลิแกนด์ L โดยมี DMSO- d_6 เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	32
ภาพประกอบ 23(ก) สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ค) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ง) การกระจายตัวของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs	34
ภาพประกอบ 24 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินที่มี (ก) อัตราส่วนของ TA ในช่วง 0.5-2 เท่าโดยโมล (ข) อัตราส่วนของ EDTA ในช่วง 0.5-2 เท่าโดยโมล	35

ภาพประกอบ 25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่เก็บภายในสภาวะปกติเป็นระยะเวลา 30 วัน.....	37
ภาพประกอบ 26 สีของสาร 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ก่อนและหลังเติมไอออนบวกชนิดต่าง (Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ และ Zn ²⁺) ที่ความเข้มข้น 1.0x10 ⁻³ โมลต่อลิตร	38
ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ และ Zn ²⁺) ที่ความเข้มข้น 1.0x10 ⁻³ โมลต่อลิตร.....	39
ภาพประกอบ 28 สเปกตรัมของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs เมื่อเติมสารละลาย Fe ³⁺ ความเข้มข้น 1.0x10 ⁻³ โมลต่อลิตรในช่วงปริมาตร 0.0-500.0 ไมโครลิตร.....	42
ภาพประกอบ 29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตรกับความเข้มข้นของ Fe ³⁺ ที่เติมลงไป	42
ภาพประกอบ 30(ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ก่อนการเติม Fe ³⁺ และ (ข) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs หลังการเติม Fe ³⁺	43
ภาพประกอบ 31 แสดงการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินปรับปรุงพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนแม่เหล็กและ TA	44
ภาพประกอบ 32 กลไกการเกิดที่เป็นไปได้หลังจากการเติมสารละลาย Fe ³⁺ ลงในสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs	45
ภาพประกอบ 33 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของ Fe ³⁺ และค่าผลต่างของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs.....	46

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

เหล็ก (Iron ; Fe) เป็นโลหะชนิดหนึ่งที่พบได้มากและมีบทบาทความสำคัญต่อระบบนิเวศ สิ่งแวดล้อมรวมถึงเป็นองค์ประกอบสำคัญในร่างกายมนุษย์ มีหน้าที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเมตาบอลิซึมระดับเซลล์ กระบวนการสังเคราะห์สารพันธุกรรม การขนส่งออกซิเจนในกระแสเลือด รวมถึงการสร้างสารสื่อประสาทและฮอร์โมนบางชนิด (Basiri, Mehdinia, & Jabbari, 2018) อย่างไรก็ตาม หากร่างกายมีการสะสมธาตุเหล็กมากเกินไป ก็จะทำให้เกิดการสะสมของธาตุเหล็กตามอวัยวะต่าง ๆ เช่น ตับ และหัวใจ ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดโรคต่าง ๆ ตามมาได้เช่น โรคตับ โรคหัวใจ และโรคเบาหวาน เป็นต้น (Wang, Meng, & Zhu, 2011) นอกจากผลกระทบต่อร่างกายแล้ว ปริมาณของธาตุเหล็กในสิ่งแวดล้อมนั้นก็มีความสำคัญเช่นกัน เนื่องจากธาตุเหล็กที่พบในธรรมชาตินั้นมักพบในรูปของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ มากที่สุด (Hem & Cropper, 1962) ซึ่งมีคุณสมบัติในการตกตะกอนได้อย่างรวดเร็ว และมีคุณสมบัติในการดูดซับโลหะอื่นได้ ดังนั้นปริมาณ Fe^{3+} ในสิ่งแวดล้อมจึงสามารถเป็นตัวควบคุมการถ่ายโอนความเป็นพิษของโลหะอื่นที่มีอยู่ในระบบนิเวศได้ (Masawat, 2011) อีกทั้งปริมาณของ Fe^{3+} ที่อยู่ในระบบนิเวศนั้น ยังทำให้ iron-oxidizing bacteria สามารถเจริญเติบโตได้อย่างรวดเร็ว เป็นเหตุให้เกิดกลิ่นและรสที่ไม่พึงประสงค์ในแหล่งน้ำดื่มได้อีกด้วย (Promsorn, 2014) โดยจากมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติสำหรับน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ที่ออกโดยองค์กร Environmental Law Alliance Worldwide (ELAW) ได้ระบุค่ามาตรฐานความเข้มข้นของเหล็กในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมไว้ไม่เกิน 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร (Standards, 1999)

จากความสำคัญของธาตุเหล็กที่มีต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อมที่กล่าวมาข้างต้น จึงทำให้ปัจจุบันได้นักวิจัยทำการพัฒนาและคิดค้นเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ตรวจวัดปริมาณของเหล็กไอออนในตัวอย่างอาหารและน้ำดื่ม (Bag, Turker, & Lale, 2000; Blatny, Kvasnicka, & Kenndler, 1992; Mao, He, & Liu, 2010; Mohamed & Gledhill, 2015; Sobkowiak, Gabrielsson, Inganäs, & Milczarek, 2014) เช่น เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy ; AAS) เทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (Mass Spectrometry ; MS) เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตเมตรี (Fluorescence Spectrophotometry) เทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (Capillary electrophoresis ; CE) และเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ถึงแม้ว่าเทคนิคดังกล่าวข้างต้นนั้น จะเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพและความไวสูง มีความเที่ยงและความแม่นยำที่ดี อย่างไรก็ตาม

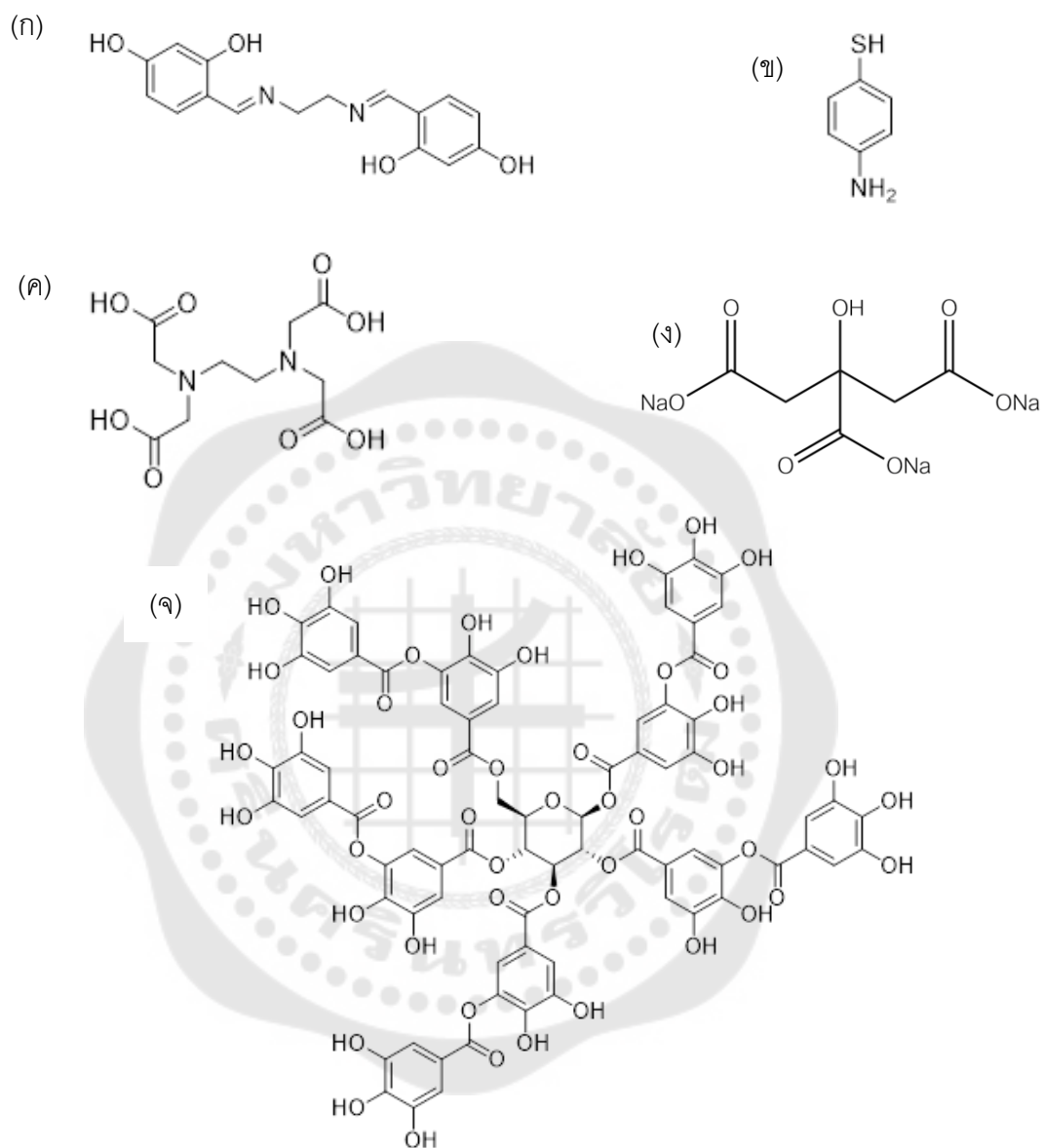
เทคนิคส่วนใหญ่เหล่านี้ใช้หลักการติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า และต้องอาศัยผู้ทำการวิเคราะห์ที่มีประสบการณ์ มีความชำนาญในการใช้เครื่องมือ มีการเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก เครื่องมือวิเคราะห์มีราคาสูง และขนาดใหญ่ ทำให้มีขีดจำกัดในการพัฒนาเป็นชุดทดสอบหรือชุดเครื่องมือขนาดเล็กเพื่อนำไปใช้ได้จริงในภาคสนาม

ด้วยข้อจำกัดต่าง ๆ ของเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ Fe^{3+} ที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้ในปัจจุบันมีการสังเคราะห์และพัฒนาอนุภาคนาโนของโลหะต่าง ๆ (Metallic nanoparticles) เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างแพร่หลาย เนื่องจากอนุภาคนาโนของโลหะต่าง ๆ นั้น มีคุณสมบัติทางแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น จากปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance ทำให้อนุภาคนาโนมีสีแตกต่างกันเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของอนุภาค ชนิดของโลหะที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ และรูปร่างของอนุภาคนาโน (Kajikawa, 2018) อีกทั้งยังสามารถนำอนุภาคนาโนมาดัดแปลงบริเวณพื้นผิวด้วยสารชนิดต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนที่สนใจวิเคราะห์ และยังช่วยเพิ่มความคงตัวให้กับอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ จึงทำให้เป็นเทคนิคที่มีการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจง ใช้สภาวะที่ไม่รุนแรงในการสังเคราะห์ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง และเป็นวิธีที่ตรวจวัดได้ง่าย โดยอนุภาคนาโนที่สนใจในงานวิจัยนี้คือ อนุภาคนาโนเงิน (Silver nanoparticles ; AgNPs) ซึ่งสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มีราคาไม่สูง (Vinod Kumar & Anthony, 2014) อีกทั้งยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Molar extinction coefficient ; ϵ) สูงกว่าอนุภาคนาโนทอง (AuNPs) ถึง 100 เท่า เมื่อนำมาพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดโดยใช้สมบัติทางแสง จะให้ความไวในการตรวจวัดที่ดีกว่า (Wei, Chen, Yue, & Hu, 2018)

จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้น มักนิยมดัดแปลงพื้นผิวโดยอาจจะมีการใช้สารเพิ่มความคงตัวมากกว่า 1 ชนิด ที่เรียกว่าการสังเคราะห์แบบ Co-stabilizing agents ซึ่งช่วยทำให้อนุภาค AgNPs ที่สังเคราะห์ได้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่จะทำการตรวจวัดมากยิ่งขึ้น เช่นในปี ค.ศ.2012 Zhou และคณะ (Zhou, Zhao, Li, & He, 2012) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) และ melamine (MA) ผลการทดลองพบว่า หากใช้สารเพิ่มความคงตัวเพียงชนิดเดียวทำให้อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ยังไม่มี ความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนบวกของโลหะหนัก แต่เมื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินแบบใช้ Co-stabilizing agents จะทำให้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นมามีความจำเพาะเจาะจงต่อ Mn^{2+} เท่านั้น และในปี ค.ศ.2018 ได้มีการศึกษาและสังเคราะห์

อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้ลิแกนด์ Schiff base-naphthalene-2-ol (L) และ 4-aminothiophenol โดยเปรียบเทียบระหว่างการใส่สารเพิ่มความคงตัวแบบ 1 ชนิดและแบบ Co-stabilizing agents ในการตรวจวัด Fe^{3+} ผลการทดลองพบว่าอนุภาค L-4-aminothiophenol-AgNPs ซึ่งเป็นแบบ Co-stabilizing agents มีความจำเพาะเจาะจงกับการตรวจวัด Fe^{3+} เพียงชนิดเดียวในขณะที่อนุภาค L-AgNPs และ 4-aminothiophenol-AgNPs เกิดการรบกวนจากไอออนของโลหะหลายชนิด เมื่อนำอนุภาค L-4-aminothiophenol-AgNPs มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดปริมาณ Fe^{3+} พบว่าสารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีเหลืองอ่อนอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยดังกล่าวยังคงมีข้อเสียคือวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน L-4-aminothiophenol-AgNPs นั้นยังมีวิธีการที่ค่อนข้างยุ่งยาก และอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีความไม่เสถียร (Samerjai, 2018)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่มีการดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilizing agents โดยสารเพิ่มความคงตัวที่สนใจนำมาใช้ร่วมกันมีทั้งหมด 5 ชนิดได้แก่ Schiff base-benzene-2,4-diol (L), 4-aminothiophenol (4-ATP), Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Sodium citrate (CT) และ Tannic acid (TA) (โครงสร้างดังแสดงในภาพประกอบ 1) เนื่องจากสารกลุ่มดังกล่าวเป็นสารในกลุ่ม Chelating agent ที่มีหมู่ฟังก์ชันภายในโมเลกุลสามารถเกิดอันตรกิริยาบนผิวอนุภาคนาโนเงินและสามารถจับกับไอออนที่ต้องการตรวจวัด ทำให้อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรมากขึ้น และมีความจำเพาะเจาะจงในการใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดมากขึ้น (Fu & Chen, 2019; Kailasa, Chandel, Mehta, & Park, 2018; Vinod Kumar & Anthony, 2014) โดยคาดหวังว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นนอกจากจะมีความเสถียรแล้วยังสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย นำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ชนิดใหม่สำหรับตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} ที่มีประสิทธิภาพและความไวสูง สามารถตรวจวัดที่ระดับความเข้มข้นต่ำได้ และสามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า โดยผ่านกลไกที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสารเพิ่มความคงตัวชนิดต่าง ๆ บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินกับ Fe^{3+} ทำให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการรวมตัวกัน (Aggregation) และมีการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาค ทำให้สีของสารละลายของอนุภาคนาโนเงินเปลี่ยนไป



ภาพประกอบ 1 โครงสร้างของ (ก) Schiff base-benzene2,4-diol (L), (ข) 4-aminothiophenol (4-ATP), (ค) Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), (ง) Sodium citrate (CT) และ (จ) Tannic acid (TA)

ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Sodium citrate (CT), และ Tannic acid (TA) ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
2. เพื่อศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงระหว่าง Fe^{3+} กับอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้
3. เพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้สำหรับการตรวจวัดปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

ความสำคัญของงานวิจัย

1. ได้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงแบบ co-stabilized ด้วยวิธีการที่ง่าย รวดเร็วและได้อนุภาคนาโนเงินที่มีความเสถียรมากยิ่งขึ้น
2. ได้วิธีการตรวจวัดโดยใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสีย

ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediybis(nitrilomethylidyne)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L) สำหรับใช้เป็นตัวดัดแปลงอนุภาคนาโนเงิน
2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Sodium citrate (CT), และ Tannic acid (TA)
3. ศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
4. ศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น
5. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีผลต่อการจับกันระหว่าง Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

6. ศึกษาการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสีย

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. สังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediybis(nitrilomethylidyne)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L) สำหรับใช้เป็นตัวดัดแปลงอนุภาคนาโนของเงินโดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 2,4-Dihydroxybenzaldehyde กับ Ethylenediamine
2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), sodium citrate (CT), และ tannic acid (TA) ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
3. ศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
4. ศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
5. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+}) ที่มีผลต่อการจับกันของ Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
6. ศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงกับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่เพิ่มขึ้น
7. ศึกษาการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

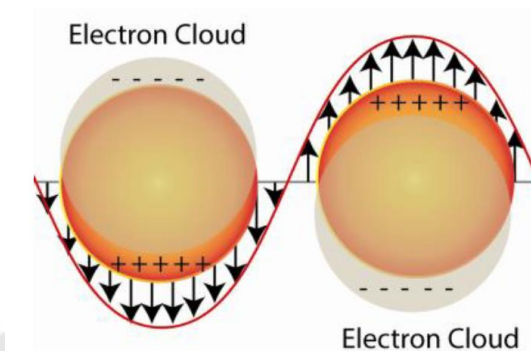
ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และได้นำเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. อนุภาคนาโน
2. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน
3. เหล็ก
4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อนุภาคนาโน

อนุภาคนาโน คือ อนุภาคของอะตอมหรือโมเลกุลที่มีขนาดในหนึ่งมิติอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร อาจเทียบเท่าขนาดของ DNA ในร่างกายมนุษย์ ซึ่งมีความสำคัญในด้านต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านเภสัชศาสตร์ ด้านโภชนศาสตร์ รวมไปถึงฟิสิกส์อะตอม และอื่น ๆ (Shanmugam & Heera, 2015) เนื่องจากอนุภาคนาโนนั้นมีขนาดเล็กมาก ทำให้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง (High surface-to-volume ratio) ทำให้มีการสังเคราะห์ ปรับเปลี่ยน ดัดแปลงพื้นที่ผิวของอนุภาคได้ง่าย และมีคุณสมบัติทางแสงที่สำคัญเรียกว่า เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonances, SPR) กล่าวคือ เป็นปรากฏการณ์เชิงแสงที่จะเกิดขึ้นเมื่อมีแสงจากภายนอกส่องผ่านมาที่วัตถุที่มีขนาดเล็กมาก ทำให้เกิดอันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าของอนุภาคทำให้อนุภาคเกิดการสั่นโดยรวม (Collective oscillation) หากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีความยาวคลื่นเดียวกับความยาวคลื่นที่อิเล็กตรอนสั่น จะทำให้เกิดการกำทอน (Resonance) ดังภาพประกอบ 2 ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาได้สองประเภทคือ การกระเจิงแสง (Scattering) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เมื่อมีแสงจากภายนอกมาตกกระทบบนพื้นผิว แสงจะสะท้อนออกไปด้วยความยาวคลื่นเท่าเดิมในทุก ๆ ทิศทาง และการดูดกลืนแสง (Absorption) ซึ่งเกิดจากการที่โฟตอนบางส่วนนั้นถูกดูดกลืนเปลี่ยนเป็นพลังงานการสั่นของอนุภาค ทั้งสองอันตรกิริยานี้ทำให้อนุภาคนาโนมีสีเกิดขึ้นในช่วงของความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ซึ่งลักษณะการเกิด SPR นั้นขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค รูปร่างของอนุภาค รวมไปถึงองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคอีกด้วย ยกตัวอย่างเช่น สารละลายอนุภาคนาโนทอง รูปร่างทรงกลม ขนาดเส้นผ่าน

ศูนย์กลาง 50 นาโนเมตร จะมีความสามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร ทำให้สารละลายเป็นสีแดงทับทิม เป็นต้น (Chompoosor, 2013)

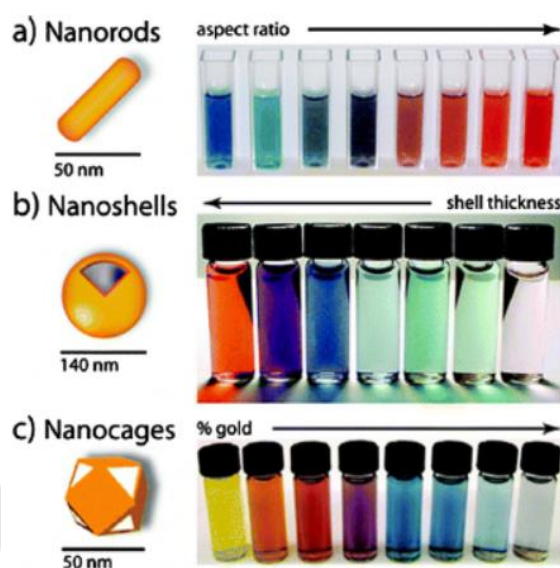


ภาพประกอบ 2 การเกิดปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance โดยแสดงการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระในแถบเหนี่ยวนำระหว่างรอยต่อของอนุภาค

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

และอีกหนึ่งคุณสมบัติของอนุภาคนาโนที่สำคัญนั่นคือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Extinction coefficients) ของอนุภาคนาโนจะมีค่าสูงกว่า เมื่อเทียบกับสารอินทรีย์ทั่วไป จึงทำให้นิยมนำอนุภาคนาโนมาใช้ในการตรวจวัดทางแสงที่มีประสิทธิภาพ (Wei et al., 2018)

อนุภาคนาโนโลหะเป็นอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นมาจากสารตั้งต้นที่เป็นโลหะ ซึ่งนอกจากจะมีคุณสมบัติทางแสงดังที่กล่าวมาข้างต้นแล้วการใช้อนุภาคที่เป็นโลหะในขนาดระดับนาโน เช่น ทองแดง ทอง หรือเงินนั้น ยังมีข้อดีในแง่ของอนุภาคนาโนเหล่านี้จะมีช่วงในการดูดกลืนแสงช่วงกว้างซึ่งอยู่ในย่านความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible zone) ทำให้ง่ายต่อการติดตามสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงไป อีกทั้งการสังเคราะห์นั้นสามารถทำได้ไม่ยาก สามารถสังเคราะห์ให้ได้ขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่หลากหลาย ทำให้สีของสารละลายของอนุภาคนาโนนั้นเปลี่ยนไปได้หลากหลายเช่นกัน ดังแสดงในภาพประกอบ 3 (Khan, Saeed, & Khan, 2019)



ภาพประกอบ 3 การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาคนาโนทอง (AuNPs) เมื่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนเปลี่ยนไป

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

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาเกี่ยวกับอนุภาคนาโนเงิน ซึ่งเป็นการนำนาโนเทคโนโลยี มาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์เงินหรือซิลเวอร์ (Silver) ให้มีขนาดเล็กไม่เกิน 100 นาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กมากทำให้มีปริมาณพื้นที่ผิวสูง จึงนำมาปรับเปลี่ยนพื้นผิวด้วยลิแกนด์ (Ligand) ชนิดต่าง ๆ ได้ง่ายเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการจับสารเป้าหมายได้อย่างจำเพาะเจาะจงมากขึ้น นอกจากนี้การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินสามารถทำได้ง่าย ใช้สารเคมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง อีกทั้งอนุภาคนาโนเงินยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูงกว่าอนุภาคนาโนทองถึง 100 เท่าอีกด้วย (Wei et al., 2018)

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้น ส่วนใหญ่แล้วมักนิยมใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบของเงิน เช่น ซิลเวอร์เปอร์คลอเรต (Silver perchlorate ; AgClO_4) หรือซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate ; AgNO_3) เป็นต้น ซึ่งวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้นมีด้วยกัน 3 วิธีคือ

วิธีทางกายภาพ (Physical method) เป็นการสังเคราะห์ที่อาศัยพลังงานจากภายนอกเข้ามาเพื่อช่วยให้ Ag^+ ในสารละลายกลายเป็นอนุภาคนาโนเงิน เช่นการใช้วิธี evaporation-condensation, การใช้เทคนิคการสังเคราะห์แบบ Tube furnace syntheses และการใช้เลเซอร์ ซึ่งวิธีการสังเคราะห์เหล่านี้เป็นวิธีที่สามารถควบคุมลักษณะการเกิดอนุภาคนาโนเงินได้โดยการควบคุมพลังงานที่ใส่เข้าไป ถึงแม้ว่าจะเป็นวิธีที่ไม่ต้องสัมผัสกับสารเคมี แต่ยังคงมีข้อเสียคือวิธีการสังเคราะห์ค่อนข้างซับซ้อน ต้องอาศัยเครื่องมือที่มีราคาแพง และจำเป็นต้องใช้พลังงานสูงในการสังเคราะห์

วิธีทางเคมี (Chemical method) เป็นการสังเคราะห์โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชันซึ่งจัดว่าเป็นวิธีการสังเคราะห์พื้นฐาน เป็นกระบวนการแบบขั้นตอนเดียว โดยใช้สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ เช่น Sodium citrate, Sodium borohydride (NaBH_4), N,N-dimethylformamide (DMF), Hydrazine และ Ascorbic acid เป็นต้น เพื่อทำการรีดิวซ์ Ag^+ เปลี่ยนเป็นอะตอมของเงิน (Ag^0) โดยอาศัยพลังงานภายนอกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น พลังงานความร้อน พลังงานแสง หรือคลื่นไมโครเวฟ เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถเติมสารเพิ่มความคงตัว (Stabilizing agent) ลงไปในปฏิกิริยาได้ เพื่อทำให้อนุภาคนาโนเงินที่เกิดขึ้นนั้นมีเสถียรภาพมากขึ้น ทำให้วิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่เป็นวิธีที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งในสถานะสารละลายที่เป็นกรด-เบส หรือกลาง อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้รวดเร็วในสถานะที่ไม่รุนแรงและควบคุมได้ง่ายอีกด้วย

วิธีทางชีวภาพ หรือ การสังเคราะห์แบบเคมีสะอาด (Green synthesis, Bio-base method) เป็นวิธีการที่เริ่มเป็นที่นิยมในหลายกลุ่มงานวิจัย เนื่องมาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางกายภาพนั้นให้ผลผลิตอนุภาคนาโนที่มีปริมาณน้อย ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีนั้นจะต้องใช้พลังงานสูงและใช้สารเคมีที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในวิธีการสังเคราะห์แบบเคมีสะอาด ไม่ใช้สารเคมีที่เป็นพิษทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น การอาศัยเอนไซม์จากเชื้อจุลินทรีย์ หรือการใช้สารสกัดจากพืชเป็นตัวรีดิวซ์ และเป็นสารเพิ่มความคงตัว เป็นต้น (Beyene, Werkneh, Bezabh, & Ambaye, 2017)

ความสำคัญของเหล็ก

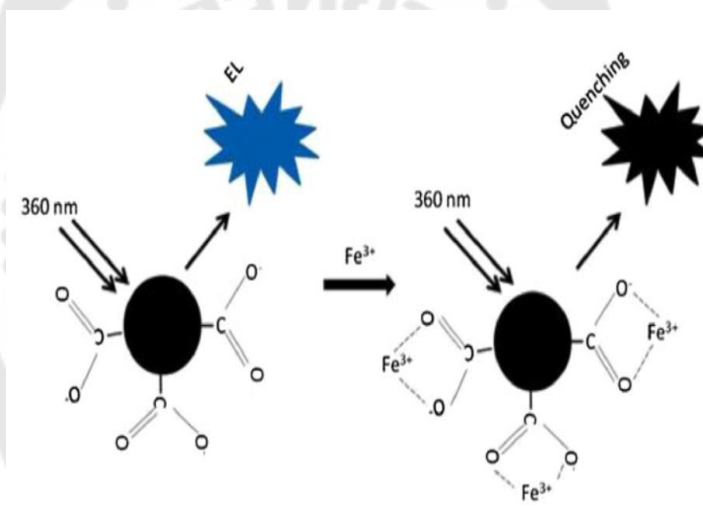
เหล็ก (Iron) มีสัญลักษณ์ทางเคมีคือ Fe มวลอะตอมมีค่าเท่ากับ 55.845 ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เท่ากับ 7.86 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีเลขอะตอมเท่ากับ 26 มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1538 องศาเซลเซียส เป็นโลหะใช้กันมากที่สุดในโลกและได้รับการยอมรับว่าเป็นหนึ่งในโลหะที่สำคัญมากที่สุดในร่างกายมนุษย์ เนื่องจากไอออนของเหล็กมีบทบาทที่สำคัญในร่างกาย เป็นหนึ่งในองค์ประกอบของหลักไมโอโกลบิน (Myoglobin) ฮีโมโกลบิน (Hemoglobin) และเอนไซม์ไซโตโครม (cytochrome enzymes) ตลอดจนทำหน้าที่เป็นโคแฟกเตอร์ ช่วยในการทำงานของเอนไซม์และกระบวนการ เมตาบอลิซึม ดังนั้นหากร่างกายมีภาวะขาดธาตุเหล็กจะทำให้มีผลกระทบต่าง ๆ รวมถึงเป็นต้นเหตุทำให้เกิดโรคต่าง ๆ ได้ เช่น เกิดภาวะโลหิตจาง เกิดอาการอ่อนเพลีย ง่วงซึม เกิดภาวะขาดออกซิเจน เป็นต้น อย่างไรก็ตามหากร่างกายได้รับธาตุเหล็กในระดับปริมาณที่มากเกินไปอาจจะส่งผลเสียต่อร่างกายเช่นเดียวกัน กล่าวคือจะทำให้ตับและไตทำงานผิดปกติ เกิดโรคตับแข็ง ตับอักเสบ โรคไขข้อ เป็นต้นเหตุทำให้เกิดโรคเบาหวานและความดันโลหิตสูง เป็นต้น (Nayab & Shkir, 2017)

นอกจากผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์แล้ว ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย เพราะโดยทั่วไปสามารถพบเหล็กในแหล่งน้ำธรรมชาติได้ในรูปของสารประกอบ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ มากที่สุด (Hem & Cropper, 1962) โดย $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ในธรรมชาตินั้นสามารถตกตะกอนในรูปของไฮดรอกไซด์ฟล็อกออกไซด์ได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับโลหะอื่น ๆ ดังนั้นปริมาณ Fe^{3+} ในแหล่งน้ำจึงสามารถเป็นตัวควบคุมการถ่ายโอนความเป็นพิษของโลหะหนักอื่นที่มีอยู่ในระบบนิเวศได้ (Masawat, 2011) นอกจากนี้ปริมาณของ Fe^{3+} ที่มากเกินไปยังสามารถทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับระบบท่อส่งน้ำได้ เนื่องจากการทำให้การเจริญเติบโตของ iron-oxidizing bacteria เป็นไปอย่างรวดเร็ว จึงเป็นสาเหตุทำให้น้ำดื่มมีรสและกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ (Promsorn, 2014) โดยจากมาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติสำหรับน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ที่ออกโดยองค์กร Environmental Law Alliance Worldwide (ELAW) ได้ระบุค่ามาตรฐานความเข้มข้นของเหล็กในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมไว้ไม่เกิน 2.0 มิลลิกรัมต่อลิตร (Standards, 1999)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยเกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} โดยใช้อนุภาคนาโน

ในปี ค.ศ. 2016 Singh และคณะ (Singh & Mishra, 2016) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอน (carbon nanoparticles ; CNPs) จากน้ำตาล D-glucose ซึ่งถือว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการที่ง่าย มีราคาถูก และเป็นเคมีสะอาด (Green chemistry) โดยอนุภาคนาโนมีสมบัติในการเรืองแสง แต่เมื่อจับกับ Fe^{3+} จะทำให้เกิดการระงับการเรืองแสง (Quenching) ดังภาพประกอบ 4 ผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถเลือกจับกับ Fe^{3+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจง มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 18.0 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 56.0 ไมโครกรัมต่อลิตร ตามลำดับ

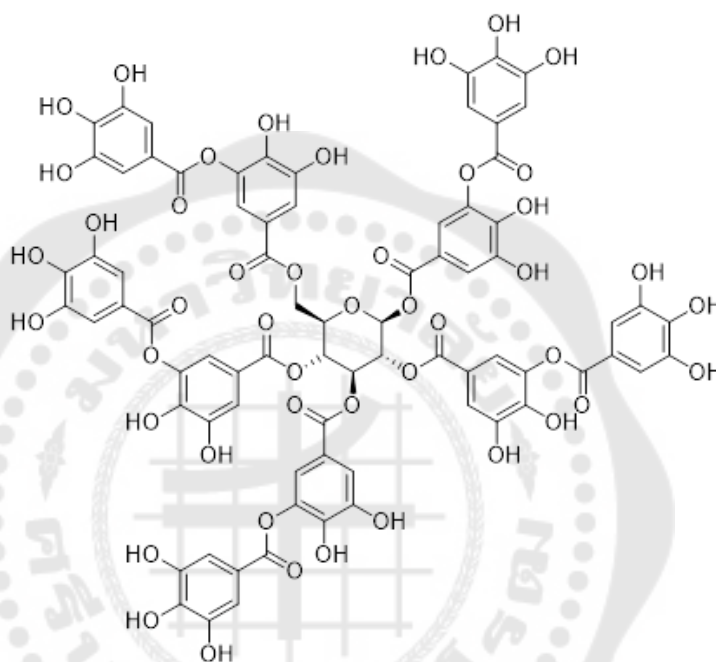


ภาพประกอบ 4 ลักษณะการเกิดการระงับการเรืองแสงของอนุภาคนาโนคาร์บอนเมื่อมี Fe^{3+}

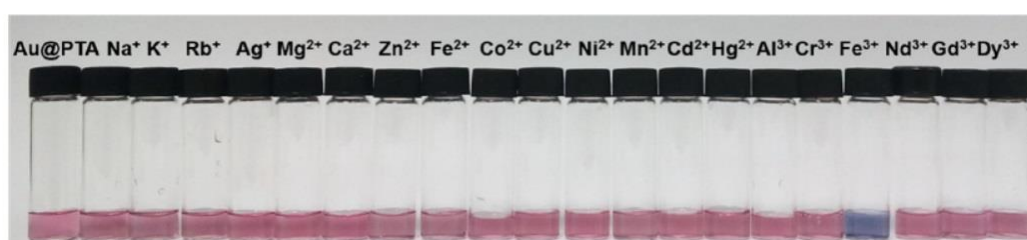
ที่มา : Singh, V., & Mishra, A. K. (2016). Green and cost-effective fluorescent carbon nanoparticles for the selective and sensitive detection of iron (III) ions in aqueous solution: Mechanistic insights and cell line imaging studies. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 467-474.

ในปี ค.ศ. 2018 Fang และคณะ (Fang, Tan, Choi, & Lim, 2018) ได้ทำสังเคราะห์อนุภาคนาโนทอง ที่ทำการดัดแปลงพื้นผิวอนุภาคโดยใช้กรดแทนนิก (tannic acid) (โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 5) ที่ผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymerization) ได้เป็น

poly(tannic acid) (PTA) เพื่อใช้ในการตรวจจับ Fe^{3+} ผลการวิจัยพบว่าอนุภาค AuNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถจับกับ Fe^{3+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจง สามารถตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า โดยเปลี่ยนจากสารละลายสีชมพู เปลี่ยนเป็นสารละลายสีน้ำเงิน (ภาพประกอบ 6) มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 20 ไมโครโมลต่อลิตร



ภาพประกอบ 5 โครงสร้างของกรดแทนนิก (tannic acid)

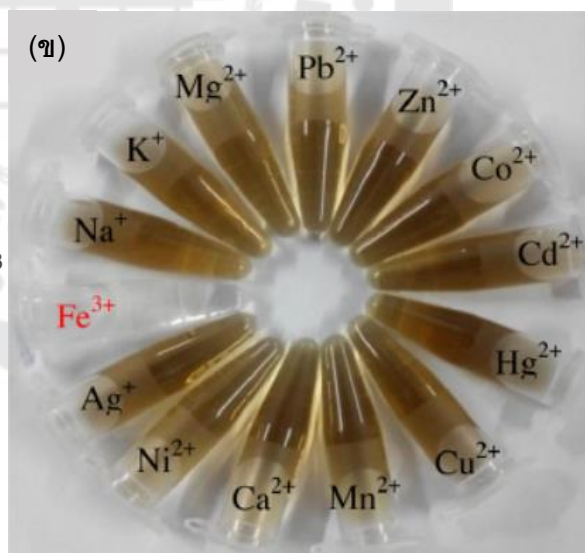
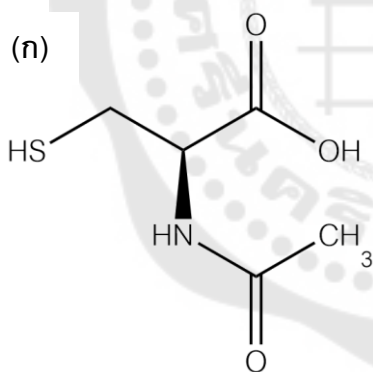


ภาพประกอบ 6 ความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนทองที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย PTA ที่มีต่อไอออนชนิดต่าง ๆ

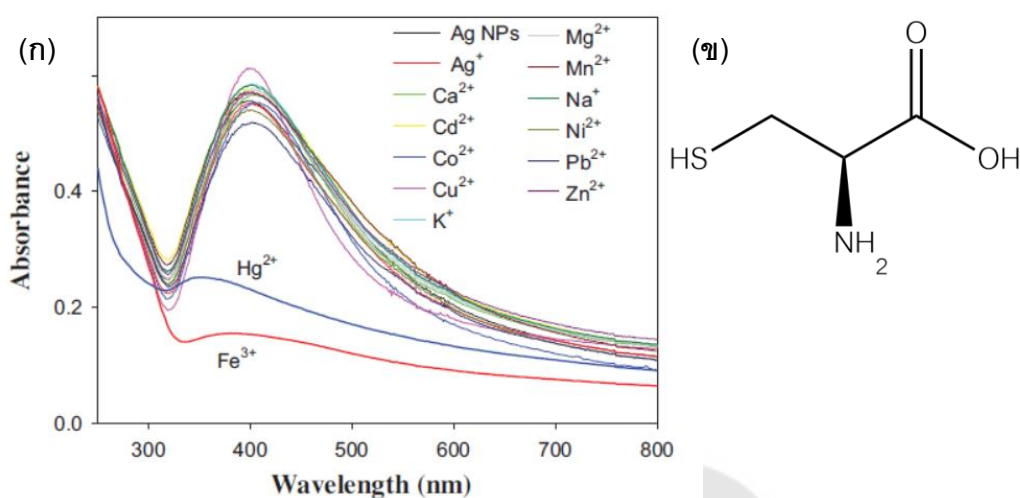
ที่มา : Fang, Y., Tan, J., Choi, H., & Lim, S. (2018). Highly sensitive naked eye detection of Iron (III) and H_2O_2 using poly-(tannic acid) (PTA) coated Au nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 155-161.

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} โดยใช้อนุภาคนาโนเงิน

ในปี ค.ศ. 2015 Gao และคณะ (Gao, Lu, He, & Li, 2015) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย N-acetyl-L-cysteine (โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 7(ก)) เพื่อใช้สำหรับการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงสีสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ในสารละลาย ตัวอย่างน้ำ พบว่าเมื่ออนุภาคนาโนเงินจับกับ Fe^{3+} ในสารละลาย ส่งผลให้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นเกิดการสลายตัวและมีการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ทำให้สารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นใสไม่มีสีดังแสดงในภาพประกอบ 7(ข) ซึ่งการตรวจวัดด้วยอนุภาคนาโนชนิดนี้ให้ช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ระหว่าง 0.08-80 ไมโครโมลต่อลิตร และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 80 นาโนโมลต่อลิตร อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ โลหะ Hg^{2+} สามารถรบกวนการตรวจวัด Fe^{3+} โดยจะทำให้เกิดการสลายตัวของอนุภาคนาโนเช่นกันแสดงดังภาพประกอบ 8(ก) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงจำเป็นต้องเติม L-cysteine ก่อนทำการตรวจวัด Fe^{3+} เพื่อลดการรบกวนของ Hg^{2+} โดยโครงสร้างของ L-cysteine แสดงดังภาพประกอบ 8(ข)



ภาพประกอบ 7(ก) โครงสร้างของ N-acetyl-L-cysteine (ข) การเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงผิวด้วย N-acetyl-L-cysteine เมื่อเติมสารละลาย Fe^{3+}

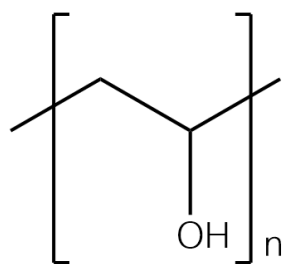


ภาพประกอบ 8(ก) สเปกตรัมแสดงการรบกวนของ Hg^{2+} ที่มีผลต่อการตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+}

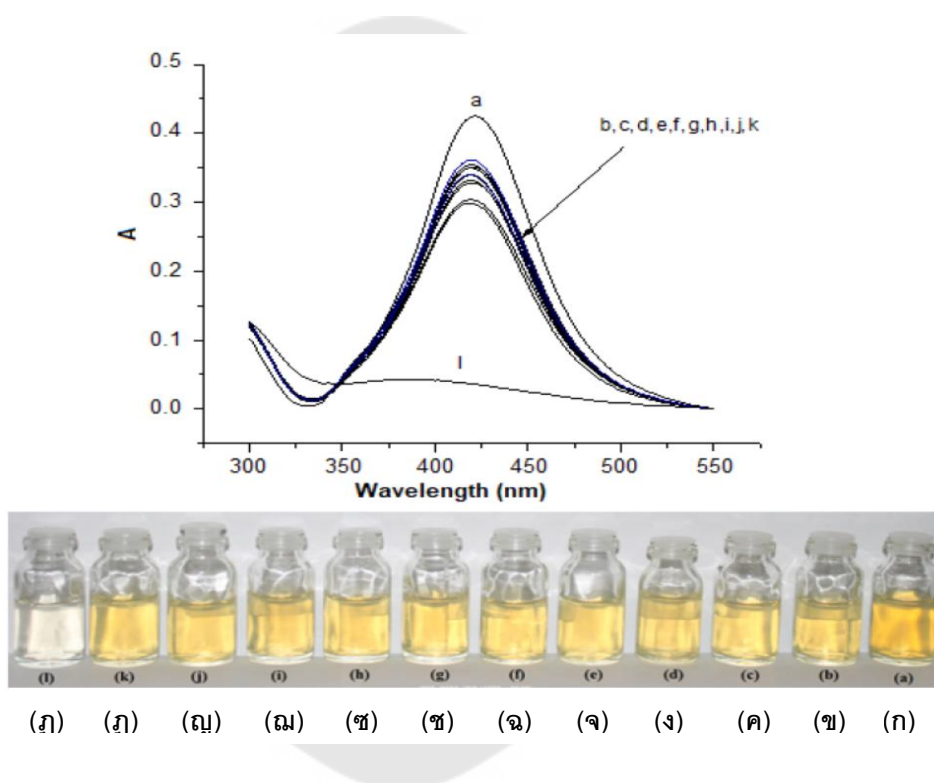
(ข) โครงสร้างของ L-cysteine

ที่มา : Gao, X., Lu, Y., He, S., & Li, X. (2015). Colorimetric detection of iron ions (III) based on the highly sensitive plasmonic response of the N-acetyl-L-cysteine-stabilized silver nanoparticles. *Anal Chim Acta*, 879, 118-125.

ในปี ค.ศ. 2017 Roto และคณะ (Roto, Marcelina, Aprilita, & Mudasir, 2017) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน โดยใช้สารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) (โครงสร้างแสดงดังภาพประกอบ 9) เป็นสารเพิ่มความคงตัว สำหรับการตรวจวัดปริมาณ Fe^{3+} พบว่า เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินไปใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัด Fe^{3+} จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย โดยเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเป็นสารละลายใสไม่มีสี และตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 421 นาโนเมตร มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 20 ไมโครกรัมต่อลิตร แสดงดังภาพประกอบ 10



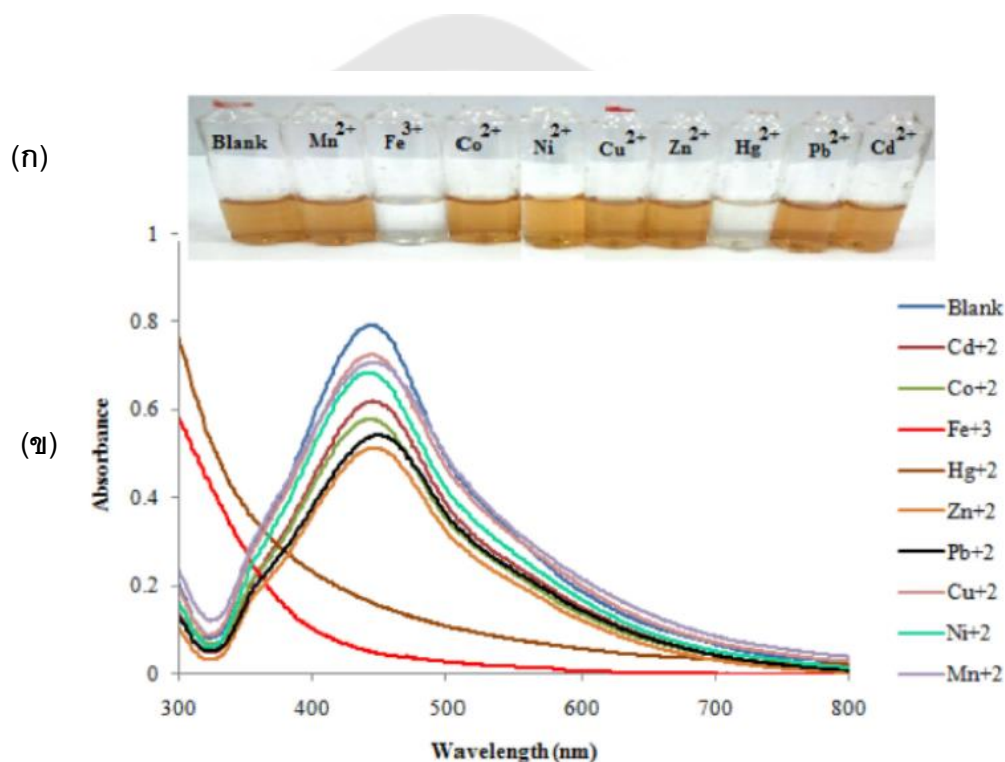
ภาพประกอบ 9 โครงสร้างของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA)



ภาพประกอบ 10 สีและสเปกตรัมของอนุภาคนาโนเงินที่ตอบสนองต่อไอออนต่าง ๆ เมื่อกำหนดให้ (ก) สารละลายอ้างอิง, (ข) Cd^{2+} , (ค) Mn^{2+} , (ง) Zn^{2+} , (จ) Cr^{3+} , (ฉ) Mg^{2+} , (ช) Ni^{2+} , (ซ) Ca^{2+} , (ฅ) Pb^{2+} , (ญ) Cu^{2+} , (ฎ) Co^{2+} และ (ฏ) Fe^{3+}

ที่มา : Roto, R., Marcelina, M., Aprilita, N. H., & Mudasir, M. (2017). Investigation on the Effect of Addition of Fe^{3+} Ion into the Colloidal AgNPs in PVA Solution and Understanding Its Reaction Mechanism. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(3), 439-445.

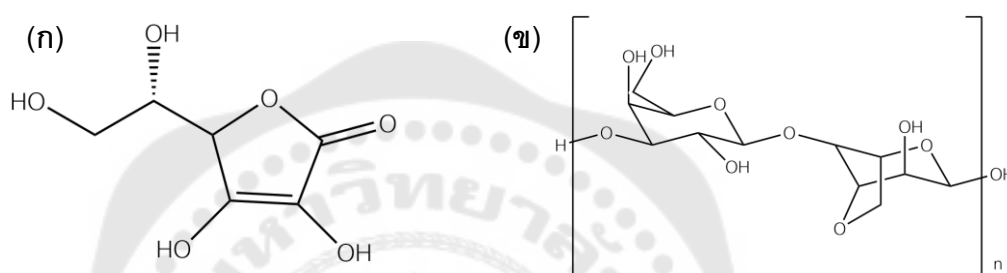
ในปี ค.ศ. 2018 Azimpanah และคณะ (Azimpanah, Solati, & Hashemi, 2018) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน โดยใช้สารสกัดจากใบของพืช *Cordia myxa* เป็นสารเพิ่มความคงตัวและทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ด้วย เมื่อนำไปทดสอบหาความจำเพาะเจาะจงกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ พบว่าอนุภาค AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถตรวจวัดได้ทั้ง Fe^{3+} และ Hg^{2+} โดยมีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสารละลายสีเหลือง เป็นสารละลายสีไม่มีสี ดังภาพประกอบ 11 จึงสามารถนำไปตรวจวัดปริมาณของทั้ง Fe^{3+} และ Hg^{2+} ได้โดยมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ เท่ากับ 0.084 และ 0.037 นาโนโมลต่อลิตรตามลำดับ



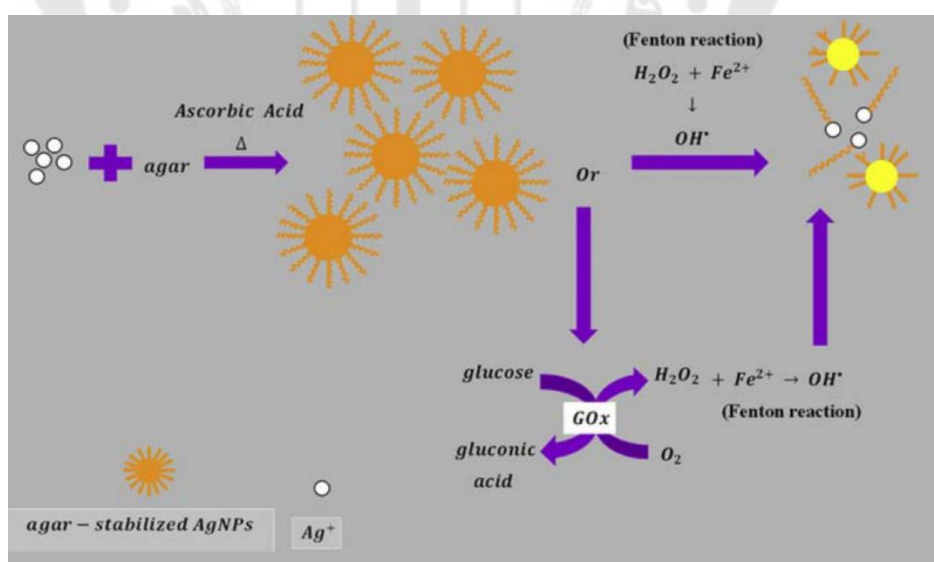
ภาพประกอบ 11(ก) สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่ทำการดัดแปลงผิวด้วยสารสกัดจากธรรมชาติเมื่อเติมไอออนชนิดต่าง ๆ และ (ข) สเปกตรัมแสดงความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน

ที่มา : Azimpanah, R., Solati, Z., & Hashemi, M. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles and their applications as colorimetric probe for determination of Fe^{3+} and Hg^{2+} ions. *IET Nanobiotechnol*, 12(5), 673-677.

ในปี ค.ศ. 2018 Basiri และคณะ (Basiri et al., 2018) ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยเทคนิคเคมีสีเขียว โดยใช้ ascorbic acid เป็นตัวรีดิวซ์ (ภาพประกอบ 12 (ก)) และใช้ผงวุ้น Agar เป็นสารเพิ่มความคงตัว แสดงโครงสร้างดังภาพประกอบ 12(ข) พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์นั้น มีขนาดอนุภาคประมาณ 20.7 นาโนเมตร และสารละลายมีสีเหลืองอ่อน อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้สามารถนำไปตรวจวัด Fe^{2+} , H_2O_2 และน้ำตาลกลูโคสได้ โดยผ่านการเกิดปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton reaction) ดังแสดงในภาพประกอบ 13



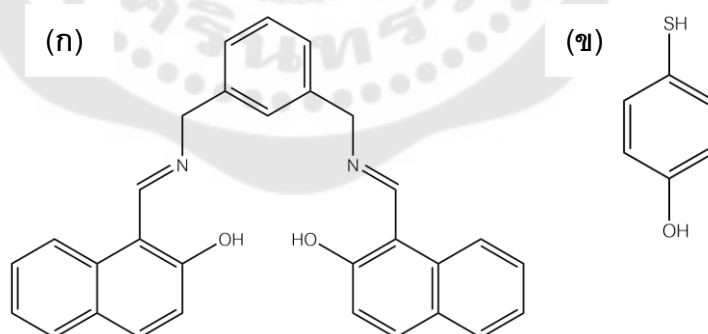
ภาพประกอบ 12(ก) โครงสร้างของ ascorbic acid และ (ข) โครงสร้างของ Agar



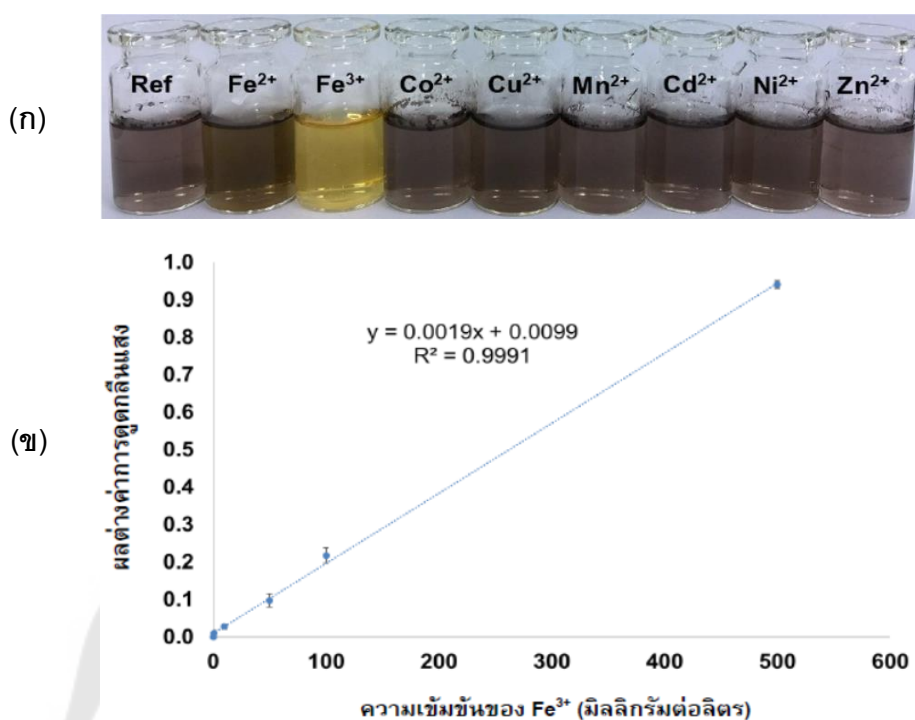
ภาพประกอบ 13 ลักษณะการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ ascorbic acid และ Agar เป็นตัวตรวจวัด Fe^{2+} , H_2O_2 และน้ำตาลกลูโคสผ่านปฏิกิริยาเฟนตัน

ที่ ม า : Basiri, S., Mehdinia, A., & Jabbari, A. (2018). A sensitive triple colorimetric sensor based on plasmonic response quenching of green synthesized silver nanoparticles for determination of Fe^{2+} , hydrogen peroxide, and glucose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 545, 138-146.

ในปีเดียวกันกลุ่มงานวิจัยของวชิรวิทย์ เสมอใจและคณะ (Samerjai, 2018) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินแบบ Co-stabilizing agents โดยใช้ 4-aminothiophenol และอนุพันธ์ของ naphthalene-2-ol แสดงโครงสร้างในภาพประกอบ 14(ก) และ 14(ข) ตามลำดับ ได้อนุภาคนาโนเงิน L-4-aminothiophenol-AgNPs ที่มีขนาดของอนุภาคประมาณ 15.07 นาโนเมตร ได้สารละลายอนุภาคนาโนเงินที่มีลักษณะเป็นสีน้ำตาล มีค่าความยาวคลื่นสูงสุดอยู่ที่ 430 นาโนเมตร เมื่อนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงพบว่า มีความจำเพาะเจาะจงต่อ Fe^{3+} เพียงชนิดเดียวเท่านั้น และสามารถสังเกตการเปลี่ยนสีของสารละลายได้อย่างชัดเจนจากสีน้ำตาลเป็นสีเหลืองเข้ม (ภาพประกอบ 15) อีกทั้งยังสามารถนำอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้หาปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำดื่มได้ โดยมีช่วงความเป็นเส้นตรงอยู่ที่ช่วงความเข้มข้นเท่ากับ 0.5-500 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี (R^2 มากกว่า 0.999) และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดเท่ากับ 0.44 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพประกอบ 14(ก) โครงสร้างของ Schiff base-naphthalene-2-ol, L และ (ข) โครงสร้างของ 4-aminothiophenol



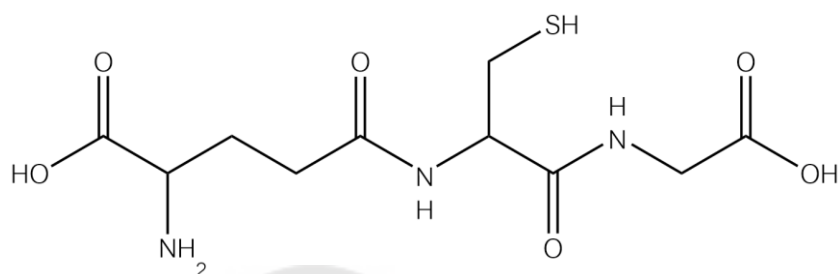
ภาพประกอบ 15(ก) การเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของ L-4-aminothiophenol-AgNPs ที่มีต่อไอออนบวกชนิดต่าง ๆ และ (ข) กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของ Fe^{3+} กับผลต่างค่าการดูดกลืนแสง

ที่ ม า : Samerjai, W. (2018). *Chemosensor or Iron Detection using 4-Aminothiophenol and Naphthalene-2-ol Derivative Modified Silver Nanoparticles*. (Mater's thesis). Srinakharinwirot University, Bangkok.

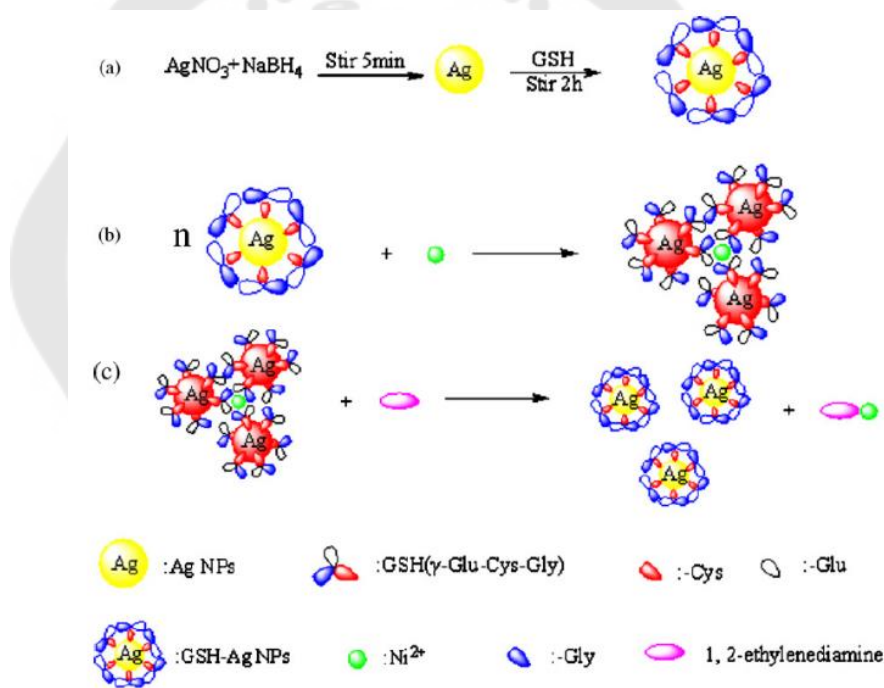
งานวิจัยที่เกี่ยวกับการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินในการวิเคราะห์ไอออนชนิดต่าง ๆ

ในปี ค.ศ. 2009 Li และคณะ (Li, Cui, & Han, 2009) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย glutathione (GSH) แสดงโครงสร้างดังภาพประกอบ 16 ได้เป็น GSH-AgNPs จากนั้นนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงโดยการศึกษากการจับกับไอออนของโลหะต่าง ๆ พบว่าอนุภาคนาโนเงิน GSH-AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้น สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับไอออนของ Ni^{2+} และสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีส้มเข้ม ในงานวิจัยนี้ให้ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ Ni^{2+} เท่ากับ 0.75 ไมโครโมลต่อลิตร นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเติม ethylenediamine (en) ลงในสารละลายของ GSH-AgNPs ที่จับกับ Ni^{2+} แล้ว en จะไป

แย่งจับกับ Ni^{2+} แทนทำให้สามารถนำ GSH-AgNPs กลับมาใช้งานได้อีกครั้ง ดังแสดงในภาพประกอบ 17



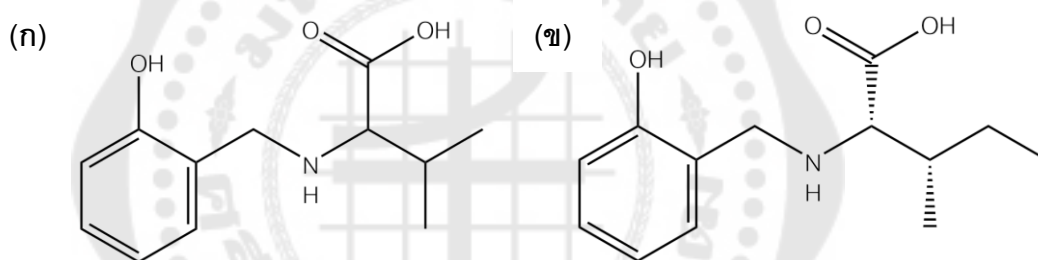
ภาพประกอบ 16 โครงสร้างของ glutathione (GSH)



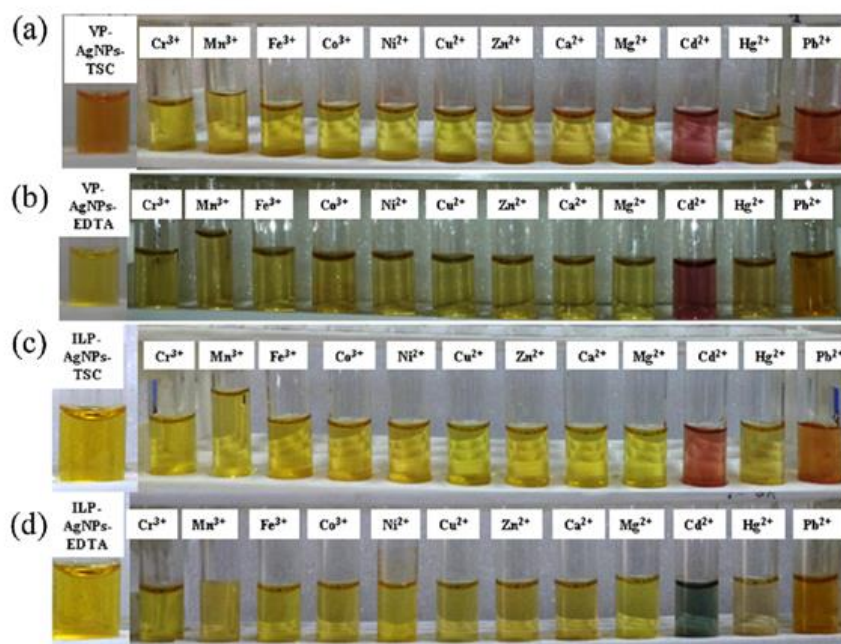
ภาพประกอบ 17 การสังเคราะห์และการทำงานของ GSH-AgNPs เมื่อเติม Ni^{2+} และ ethylenediamine

ที่ ม ๑ : Li, H., Cui, Z., & Han, C. (2009). Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni^{2+} ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(1), 87-92.

ในปี ค.ศ. 2014 Kumar และ Anthony (Vinod Kumar & Anthony, 2014) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ N-(2-hydroxybenzyl)-valine (VP) และ N-(2-hydroxybenzyl)-isoleucine (ILP) แสดงโครงสร้างดังภาพประกอบ 18(ก) และ 18(ข) ได้เป็น VP-AgNPs และ ILP-AgNPs ผลการวิจัยพบว่าอนุภาคนาโนทั้ง 2 ชนิดสามารถเลือกจับกับ Cd^{2+} และ Pb^{2+} ได้โดยสารละลายเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีส้มเข้มและสีส้มอ่อนตามลำดับ แต่เมื่อทำการสังเคราะห์แบบใช้ co-stabilizing agent พบว่าอนุภาคนาโน ILP-AgNPs-EDTA สามารถจับ Cd^{2+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจง แล้วทำให้สารละลายเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองเป็นสีน้ำเงินอย่างชัดเจน ดังภาพประกอบ 19 จึงสามารถนำไปใช้ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณ Cd^{2+} ในตัวอย่างน้ำเสียได้



ภาพประกอบ 18(ก) โครงสร้างของ N-(2-hydroxybenzyl)-valine (VP) และ 18(ข) โครงสร้างของ N-(2-hydroxybenzyl)-isoleucine (ILP)



ภาพประกอบ 19 สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัวดัดแปลงชนิดต่าง ๆ เมื่อนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนต่าง ๆ

ที่มา : Vinod Kumar, V., & Anthony, S. P. (2014). Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for Cd²⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺ ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 31-36.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามขั้นตอนดังนี้

1. สังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediybis(nitrilomethyldyne)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L)
2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), sodium citrate (CT), และ tannic acid (TA)
3. ศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
4. ศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ
5. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการจับกันระหว่าง Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
6. ศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
7. การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น UV-2401PC จากบริษัท Shimadzu
2. เครื่องชั่งอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น NewClassic MF จากบริษัท Mettler Toledo
3. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ รุ่น AVANCE 300 FT จากบริษัท Bruker โดยใช้ที่ความถี่ 300 MHz สำหรับ ^1H NMR และที่ 75 MHz สำหรับ ^{13}C NMR
4. เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Daltonics (micro TOF) จากบริษัท Bruker
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยี่ห้อ FEI รุ่น TECNAI G2 S-Twin

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. 2,4-ไดไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ จากบริษัท Sigma Aldrich
2. 4-อะมิโนไทโอฟินอล จากบริษัท Acros Organics
3. กรดแทนนิก จากบริษัท Sigma Aldrich
4. กรดเอทิลีนไดเอมีนไดเอมีนเตตระแอสติค จากบริษัท Merck
5. คอปเปอร์ (II) เปอร์คลอเรต จากบริษัท Sigma Aldrich
6. แคดเมียม (II) เปอร์คลอเรต จากบริษัท Sigma Aldrich
7. โคบอลต์ (II) เปอร์คลอเรต จากบริษัท Sigma Aldrich
8. โครเมียม (III) คลอไรด์ จากบริษัท Unilab
9. ซิงค์ (II) เปอร์คลอเรต จากบริษัท Sigma Aldrich
10. ซิลเวอร์ไนเตรต จากบริษัท Carlo Erba
11. โซเดียมซัลเฟต จากบริษัท Acros Organics
12. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ จากบริษัท Sigma Aldrich
13. ไดเมทิลซัลโฟกไซด์ จากบริษัท Fisher
14. นิกเกิล (II) เปอร์คลอเรต จากบริษัท Sigma Aldrich
15. แมงกานีส (II) เปอร์คลอเรต จากบริษัท Sigma Aldrich
16. เลด (II) ไนเตรต จากบริษัท Unilab
17. เอทานอล จากบริษัท Carlo Erba
18. เอทิลีนไดเอมีน จากบริษัท Merck
19. ไฮดรอน (II) เปอร์คลอเรต ไฮเดรต จากบริษัท Sigma Aldrich
20. ไฮดรอน (III) คลอไรด์ แอนไฮไดรต์ จากบริษัท Carlo Erba

วิธีดำเนินการทดลอง

1. การสังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediybis(nitrilomethylidyne)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L)

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร L แสดงดังภาพประกอบ 20 ขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้

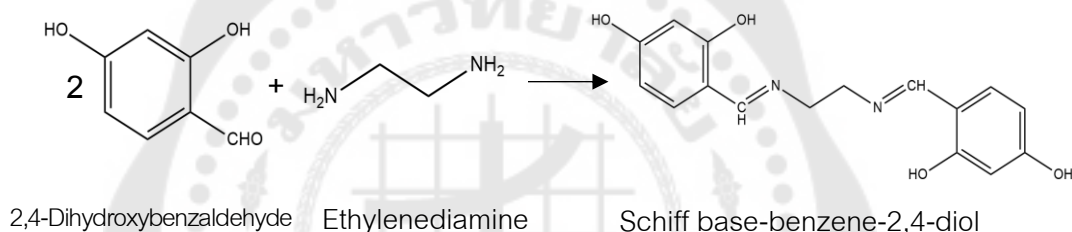
- 1.1 นำ 2,4-Dihydroxybenzaldehyde จำนวน 0.4580 กรัมละลายในเอทานอล 5 มิลลิลิตร

1.2 นำ Ethylenediamine จำนวน 0.0996 กรัม ละลายในเอทานอลเล็กน้อย นำสารละลายที่ได้ไปหยดลงในสารละลายข้อ 1.1 อย่างช้า ๆ

1.3 ทำการคนสารละลายผสมที่ได้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.4 เมื่อครบกำหนดเวลา นำสารละลายที่ได้มากรองและล้างตะกอนด้วยเอทานอลเย็นจะได้ตะกอนของลิแกนด์ L ที่มีลักษณะเป็นตะกอนสีเหลือง จากนั้นเก็บตะกอนไว้ในเดซิเคเตอร์

1.5 นำตะกอนสีเหลืองที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์โครงสร้างด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ และแมสสเปกโทรมิเตอร์



ภาพประกอบ 20 การสังเคราะห์ Schiff base-benzene-2,4-diol (L)

2. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), sodium citrate (CT), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), และ tannic acid (TA) ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

2.1 เตรียมสารละลาย L และสารละลาย 4-ATP เข้มข้น 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเอทานอล

2.2 เตรียมสารละลาย CT, สารละลาย EDTA, สารละลาย TA เข้มข้น 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2.3 เตรียมสารละลายไฮเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

2.4 เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทเข้มข้น 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

2.5 นำสารละลาย 4-ATP, สารละลาย CT, สารละลาย EDTA, สารละลายลิแกนด์ L และสารละลาย TA ปริมาตรอย่างละ 10 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1:1:1) ใส่ในขวดรูปกรวยและตั้งไว้บนเครื่องกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 15 นาที

2.6 เติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายข้อ 2.5 และตั้งไว้บนเครื่องกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 20 นาที

2.7 เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทปริมาตร 50 มิลลิลิตรลงในสารละลายข้อ 2.6 และตั้งไว้บนเครื่องกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 20 นาที จะเห็นสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล

2.8 นำสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์โครงสร้างเบื้องต้นด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

2.9 ทำการสังเคราะห์ซ้ำโดยการปรับอัตราส่วนของสารเพิ่มความคงตัวแต่ละชนิด ได้แก่สารละลาย EDTA และสารละลาย TA ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.5 และ 2 เท่า พร้อมทั้งพิสูจน์โครงสร้างเบื้องต้น

3. การศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

3.1 นำสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ ไปทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 นาโนเมตร

3.2 ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงอนุภาคนาโนเงินในข้อ 3.1 ซ้ำเป็นระยะเวลา 30 วัน และเปรียบเทียบข้อมูลสเปกตรัมของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่ระยะเวลาต่าง ๆ

4. การศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

4.1 ผสมสารละลายไอออนบวกของโลหะแต่ละชนิด ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตร

4.2 นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 นาโนเมตร เปรียบเทียบสเปกตรัมและสีของสารละลายของอนุภาคนาโนเงิน เมื่อทดสอบด้วย ไอออนชนิดต่าง ๆ

5. การศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการจับกันระหว่าง Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

5.1 ผสมสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตรกับ สารละลาย Fe^{3+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตร

5.2 นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสง โดยทำการตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร

5.3 เติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ แต่ละชนิดได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} ที่ช่วงระดับความเข้มข้น 2.5-250 เท่าของความเข้มข้นของสารละลาย Fe^{3+} ปริมาตร 200 ไมโครลิตรลงในสารละลายข้อ 5.2 จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงอีกครั้งที่ความยาวคลื่นเดิม

5.4 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสง ก่อนและหลังเติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ เพื่อหาความเข้มข้นสูงสุด ของสารรบกวนแต่ละชนิดที่ยังไม่ส่งผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+}

6. การศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

6.1 ทำการไทเทรตสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาตร 2 มิลลิลิตรด้วยสารละลาย Fe^{3+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตรครั้งละ 50 ไมโครลิตร บันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 นาโนเมตร

6.2 ทำการไทเทรตและบันทึกสเปกตรัมในช่วงปริมาตรของการไทเทรตเท่ากับ 0 ถึง 500 ไมโครลิตร

6.3 สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร กับความเข้มข้น Fe^{3+} ที่เติมลงไป

7. การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงเป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

7.1 เตรียมสารละลายมาตรฐาน Fe^{3+} ช่วงความเข้มข้น 0.0-100.0 มิลลิกรัมต่อลิตร

7.2 นำสารละลายมาตรฐาน Fe^{3+} แต่ละความเข้มข้นปริมาตร 1.50 มิลลิลิตรมาผสมกับสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร

7.3 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของ Fe^{3+} และผลต่างค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไป

7.4 คำนวณค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection) และขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (Limit of quantitation) โดยใช้ข้อมูลจากกราฟมาตรฐาน (Miller & Miller, 2010)

7.5 เตรียมตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมจำนวน 5 ตัวอย่างตัวอย่างละ 10.0 มิลลิลิตร โดยนำน้ำตัวอย่างมากรองเพื่อกำจัดตะกอนและสารแขวนลอยออกก่อนนำมาวิเคราะห์

7.6 นำน้ำตัวอย่างปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร มาผสมกับสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ปริมาตร 1.50 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร

7.7 คำนวณปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน และนำผลการวิเคราะห์ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS)

บทที่ 4

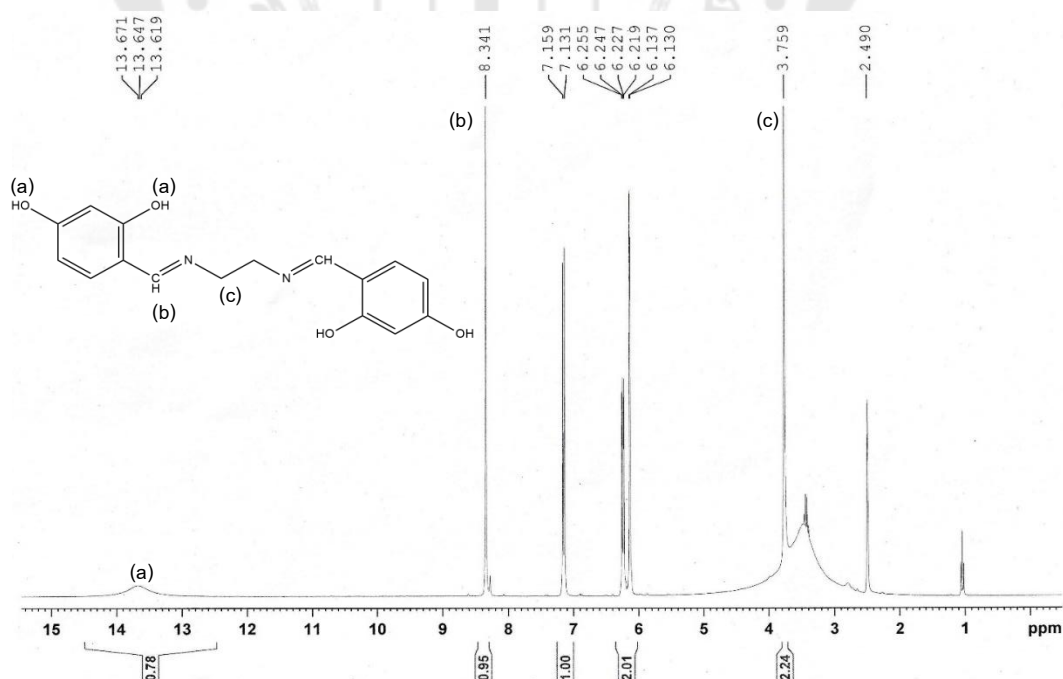
ผลการทดลอง

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการพัฒนาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินชนิดใหม่สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีในการวิเคราะห์ Fe^{3+} เพื่อให้ได้อนุภาคนาโนเงินที่มีประสิทธิภาพในการจับกับ Fe^{3+} และมีความเสถียรในการกระจายตัวในน้ำ ทำให้มีอายุการใช้งานที่นานขึ้น รวมทั้งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมได้อย่างมีประสิทธิภาพอีกด้วย โดยผู้วิจัยได้ดำเนินการวิจัยตามขั้นตอนและกระบวนการต่าง ๆ ที่ได้กำหนดไว้ดังนี้

1. สังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediybis(nitrilomethylidene)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L) สำหรับใช้เป็นตัวดัดแปลงอนุภาคนาโนเงินโดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 2,4-Dihydroxybenzaldehyde กับ Ethylenediamine
2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), sodium citrate (CT), และ tannic acid (TA) ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
3. ศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
4. ศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ
5. ศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการจับกันระหว่าง Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs
6. ศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี
7. การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีสำหรับการตรวจวัดปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

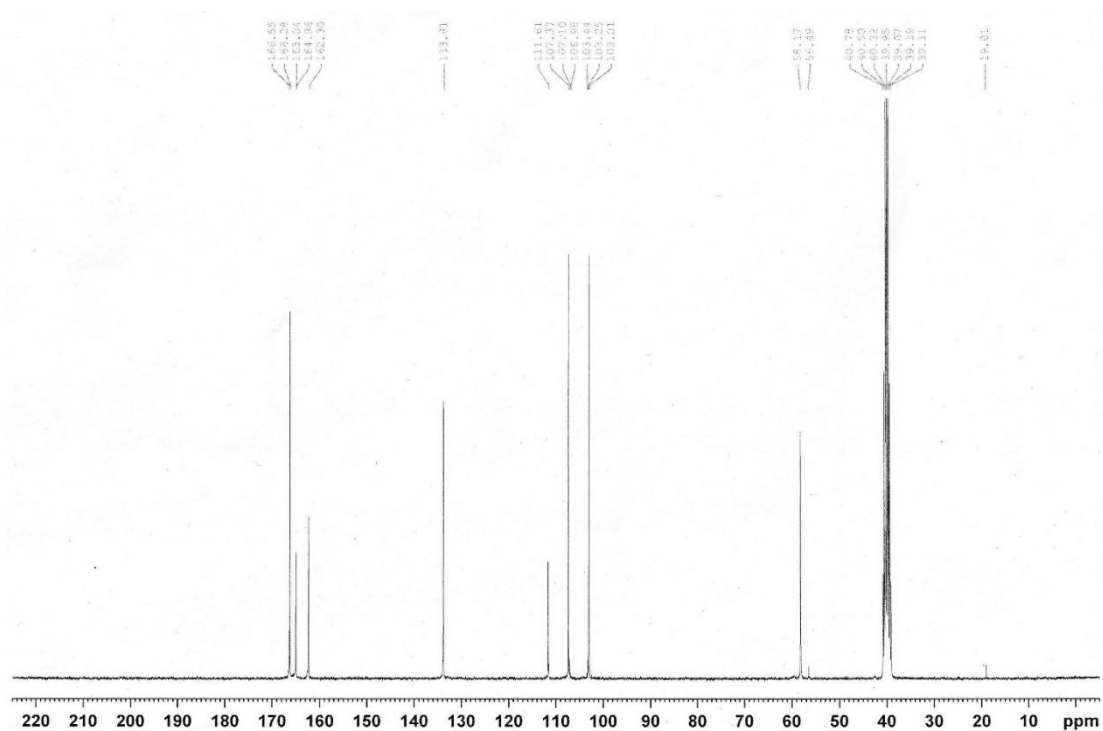
การสังเคราะห์สาร (4,4'-[1,2-Ethanediybis(nitrilomethylidene)]bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L) สำหรับใช้เป็นตัวดัดแปลงอนุภาคนาโนเงิน

การสังเคราะห์ลิแกนด์ L ซึ่งเป็นสารในกลุ่ม Schiff base สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ปฏิกิริยาการรวมระหว่าง 2,4-Dihydroxybenzaldehyde กับ Ethylenediamine ได้ลิแกนด์ L ที่มีลักษณะเป็นตะกอนสีเหลืองนวลและมีร้อยละผลได้สูง (ร้อยละ 85) เมื่อนำมาพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR และเทคนิค MS ได้ผลดังนี้ ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$), 300 MHz δ (ppm): 3.76 (s, 4H, 2CH_2), 6.13 (d, $J=2.1$ Hz, 2H, ArH), 6.23 (dd, $J=8.4$, 2.2 Hz, 2H, ArH), 7.15 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 8.34 (s, 2H, $2\times\text{CH}$), 13.62-13.67 (Brs, 4H, OH). ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$), 300 MHz δ (ppm): 166.55, 166.28, 165.04, 164.96, 162.30, 133.81, 111.61, 107.37, 107.10, 106.95, 103.44, 103.25, 103.01, 58.17, 56.49, 40.78. LRMS-TOF: m/z 301.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (คำนวณสำหรับ $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$: 300.309 g/mol) ลักษณะสเปกตรัม ^1H -NMR และ ^{13}C -NMR ของลิแกนด์ L ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังภาพประกอบ 21 และ 22 ตามลำดับ ซึ่งจากการพิสูจน์โครงสร้างพบว่า โครงสร้างที่ได้จากสเปกตรัมมีความสอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล L



ภาพประกอบ 21 สเปกตรัม ^1H -NMR ของลิแกนด์ L โดยมี $\text{DMSO}-d_6$ เป็นตัวทำละลาย

ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

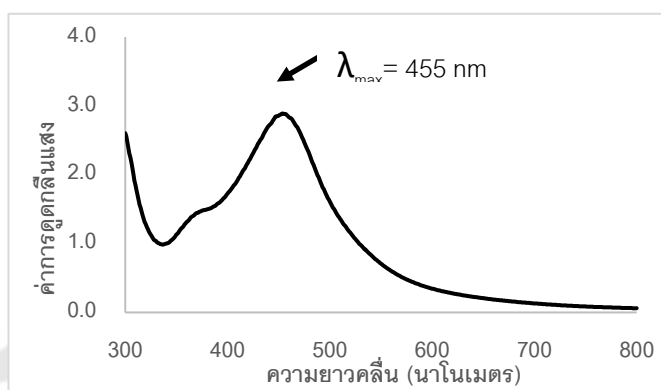
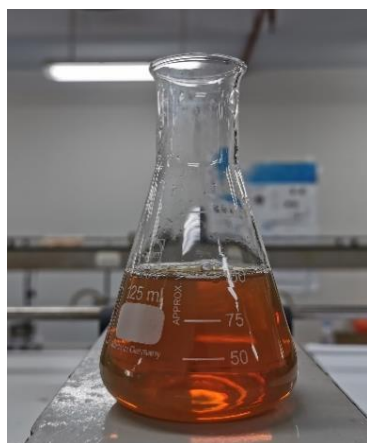


ภาพประกอบ 22 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ของลิแกนด์ L โดยมี DMSO-d_6 เป็นตัวทำละลาย
ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยลิแกนด์ L, 4-aminothiophenol (4-ATP), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), sodium citrate (CT), และ tannic acid (TA) ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

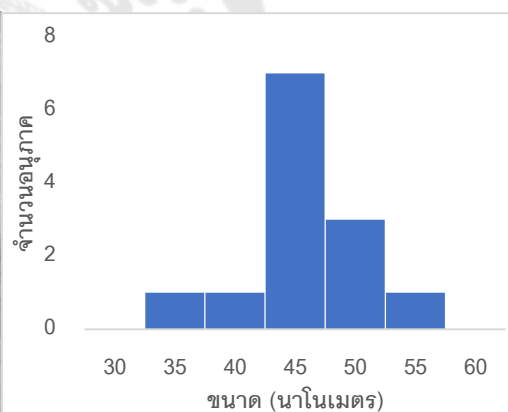
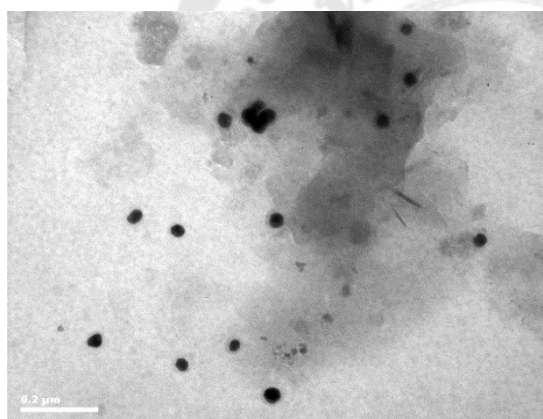
จากผลการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยสารเพิ่มความคงตัวแต่ละชนิดนั้นพบว่า การใช้สารเพิ่มความคงตัวเพียง 1-2 ชนิด ไม่สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีความเสถียรมากเพียงพอต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Samerjai, 2018) ที่ใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกัน 2 ชนิดได้แก่ลิแกนด์ L และ 4-อะมิโนไทโอฟีนอล ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินสำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด Fe^{3+} ผลการวิจัยพบว่าอนุภาคนาโนเงินดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจงกับ Fe^{3+} เป็นอย่างดี แต่ยังคงมีข้อเสียคือ อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรในการกระจายตัวน้อย และมีความเพี้ยนในการสังเคราะห์ซ้ำ (between-batch) ค่อนข้างต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่มีการเพิ่มสารเพิ่มความคงตัวชนิดอื่น ๆ ลงไป ได้แก่ โซเดียมซิเตรต, EDTA และกรด TA ซึ่งสารดังกล่าวเป็นสารในกลุ่มคีเลตที่สามารถจับกับไอออนของโลหะได้ดี น่าจะช่วยเพิ่มความคงตัวให้กับอนุภาคนาโนเงินได้ดีขึ้น และนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง

เมื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างสารเพิ่มความคงตัวทั้ง 5 ชนิดได้แก่สารละลาย 4-อะมิโนไทโอฟีนอล, สารละลายโซเดียมซิเตรต, สารละลาย EDTA, ลิแกนด์ L และสารละลายกรด TA กับสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที ผลการทดลองพบว่าอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย มีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลืองเข้มแสดงดังภาพประกอบ 23(ก) และเมื่อนำไปพิสูจน์โครงสร้างเบื้องต้นพบว่า 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มีความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 455 นาโนเมตรแสดงดังภาพประกอบ 23(ข) และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 45 นาโนเมตร (ภาพประกอบ 23(ค) และ (ง))



(ข)

(ก)

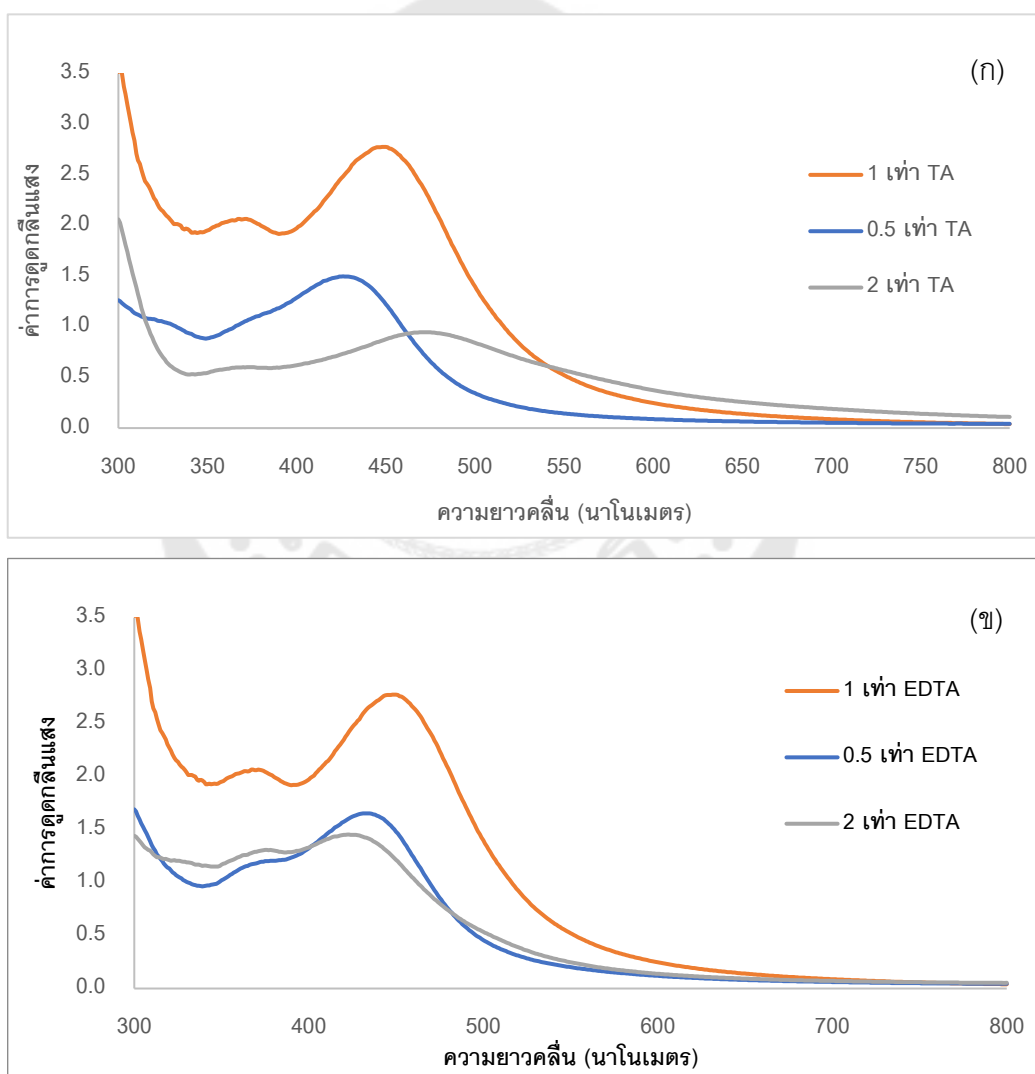


(ง)

(ค)

ภาพประกอบ 23(ก) สีของสารละลายอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ค) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ง) การกระจายตัวของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนของสารเพิ่มความคงตัวที่มีต่อการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs นั้น ได้ทำการทดลองในช่วงอัตราส่วน 0.5-2 เท่าโดยโมลของสารเพิ่มความคงตัวจำนวน 2 ชนิด ได้แก่ สารละลาย TA และสารละลาย EDTA เนื่องจากโครงสร้างของ TA มีส่วนทำให้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียร และโครงสร้างของ EDTA สามารถจับกับไอออนของโลหะได้หลายพันธะ ซึ่งอาจจะมีส่วนทำให้อนุภาคนาโนเงินนั้นมีความจำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น โดยลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินที่มีการปรับอัตราส่วนของ TA และ EDTA แสดงดังภาพประกอบ 24(ก) และ 24(ข) ตามลำดับ

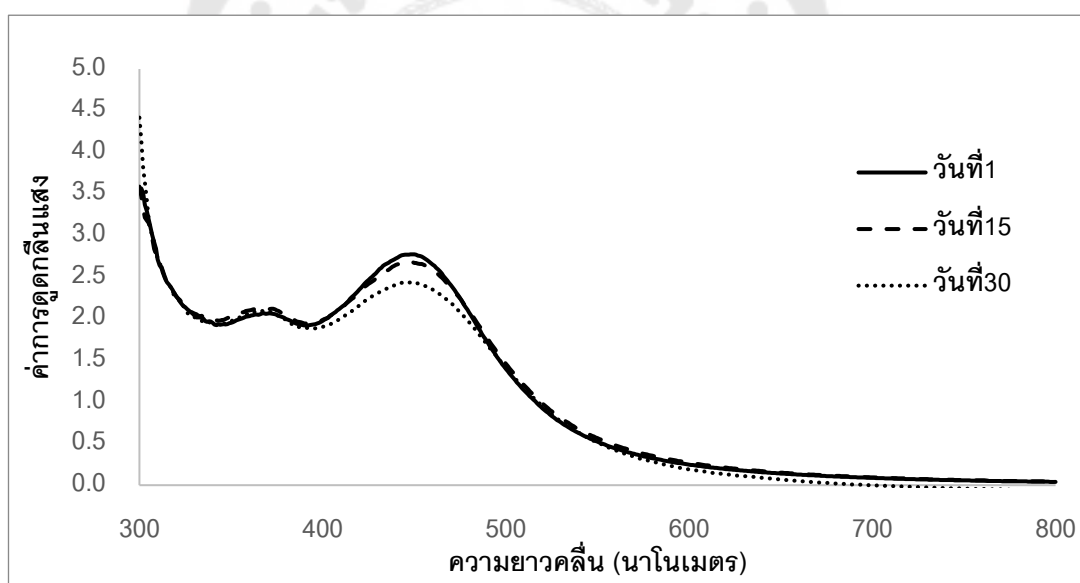


ภาพประกอบ 24 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินที่มี (ก) อัตราส่วนของ TA ในช่วง 0.5-2 เท่าโดยโมล (ข) อัตราส่วนของ EDTA ในช่วง 0.5-2 เท่าโดยโมล

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า เมื่อมีการเพิ่มหรือลดอัตราส่วนของสารเพิ่มความคงตัวชนิด TA และ EDTA จะทำให้สัณฐานของอนุภาคนาโนเงินได้ความเข้มข้นน้อยลง สังเกตได้จากค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินที่ต่ำลง สาเหตุเนื่องมาจากเมื่อปรับอัตราส่วนของสารเพิ่มความคงตัว ส่งผลให้การยึดเกาะของสารเพิ่มความคงตัวบนผิวหน้าของอนุภาคนาโนเงินเปลี่ยนไป โดยเมื่อลดอัตราส่วนของ TA และ EDTA ทำให้อนุภาคนาโนเงินที่เกิดขึ้นมีความคงตัวน้อยลง ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนของสารทั้ง 2 ชนิด ทำให้เกิดการแย่งจับของสารเพิ่มความคงตัวแต่ละชนิดบนพื้นผิวของอนุภาค AgNPs สารเพิ่มความคงตัวทั้ง 5 ชนิดจึงไม่สามารถเกาะบนผิวได้อย่างเหมาะสม นอกจากนี้โมเลกุล TA มีขนาดใหญ่ ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ TA จึงทำให้ขนาดของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย สังเกตได้จากค่าความยาวคลื่นที่ $\lambda_{\max}$ มีค่าเพิ่มขึ้น (ภาพประกอบ 24(ก)) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 สำหรับนำไปศึกษาความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนบวกในขั้นตอนต่อไป

การศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

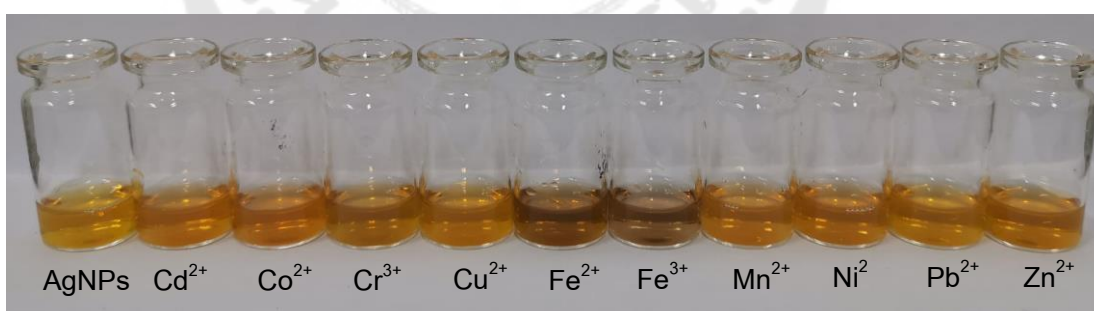
ในการศึกษาความคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินดังกล่าวที่ความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตรเมื่อเก็บในขวดแก้วที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 30 วัน ผลการทดลองแสดงดังภาพ 25 จะเห็นได้ว่าลักษณะของสเปกตรัมของสารละลายอนุภาคนาโนเงินนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงภายในระยะเวลา 30 วัน เมื่อพิจารณาที่ $\lambda_{\max}$ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงนั้นมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (<15%) ที่ระยะเวลาการเก็บ 30 วันแสดงว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นมีความเสถียรในการกระจายตัวในสารละลายที่ดี เหมาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวิเคราะห์ Fe^{3+} ต่อไป



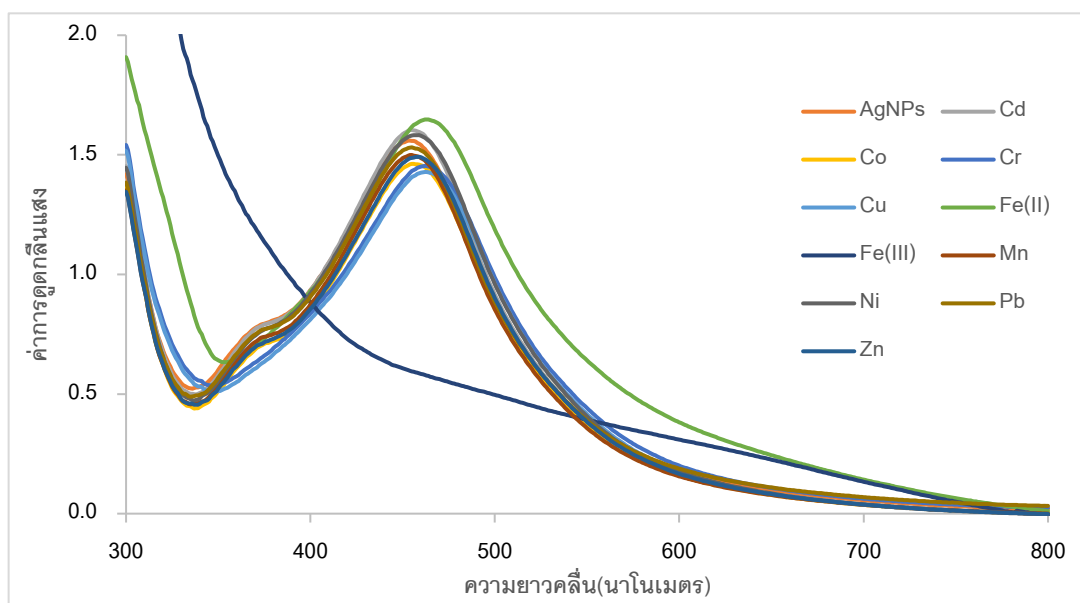
ภาพประกอบ 25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่เก็บภายในสภาวะปกติเป็นระยะเวลา 30 วัน

การศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

เมื่อนำ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มาศึกษาการจับกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} พบว่าสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs เมื่อมีการเติม Fe^{3+} ลงไป สารละลายมีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างทันทีและชัดเจน โดยเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเข้มเป็นสีน้ำตาลเข้ม ในขณะที่เมื่อเติม Fe^{2+} จะมีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเป็นสีน้ำตาลเข้มอย่างช้า ๆ และเมื่อเติมไอออนบวกชนิดอื่น ๆ ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายแสดงดังภาพประกอบ 26 เมื่อนำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตรพบว่าสเปกตรัมของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อเติม Fe^{3+} เท่านั้น ในขณะที่เมื่อเติมไอออนบวกชนิดอื่น ๆ รวมทั้ง Fe^{2+} ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัม (ภาพประกอบ 27) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์โดยใช้สารเพิ่มความคงตัวแบบร่วมกันจำนวน 5 ชนิด (4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs) นั้น มีความสามารถในการเลือกจับ อย่างจำเพาะเจาะจงต่อ Fe^{3+} และให้การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอย่างชัดเจนที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าอีกด้วย



ภาพประกอบ 26 สีของสาร 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ก่อนและหลังเติมไอออนบวกชนิดต่าง (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+}) ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร



ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+}) ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร

การศึกษาการรบกวนของไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการจับกันระหว่าง Fe^{3+} กับ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

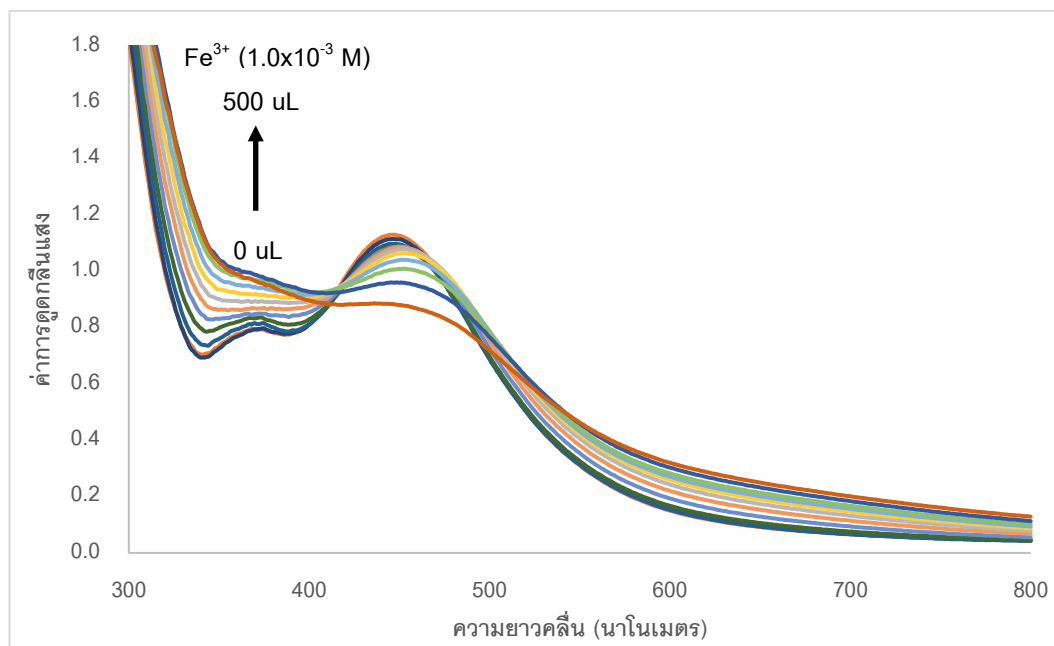
การศึกษาการรบกวนของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณของ Fe^{3+} เมื่อใช้ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด โดยการเติมไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} ที่อัตราส่วนความเข้มข้นตั้งแต่ 2.5-250 เท่าของความเข้มข้น Fe^{3+} ลงไปแล้วทำการตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร เพื่อเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงก่อนและหลังเติมตัวรบกวน ผลการทดลองแสดงดังตาราง 1 โดยความเข้มข้นของสารรบกวนที่ยอมรับได้สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ควรให้สัญญาณค่าการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงไปไม่เกินร้อยละ 5 ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ไอออนส่วนใหญ่จะส่งผลกระทบต่อการวิเคราะห์ Fe^{3+} ที่ระดับความเข้มข้นสูง ๆ มีเพียง Cr^{3+} และ Cu^{2+} เท่านั้นที่สามารถส่งผลกระทบต่อการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้น 5 เท่าของปริมาณ Fe^{3+} ซึ่งถ้าในตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์มีปริมาณของ Cr^{3+} และ Cu^{2+} ปนเปื้อนมาด้วยที่ระดับความเข้มข้นสูงกว่า 5.0×10^{-2} โมลต่อลิตร อาจจำเป็นต้องมีวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อกำจัดไอออนทั้ง 2 ชนิดนี้ก่อนนำไปวิเคราะห์ Fe^{3+} อย่างไรก็ตามตัวอย่างน้ำเสียที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีการปนเปื้อนของ Cr^{3+} และ Cu^{2+} ในระดับความเข้มข้นต่ำ จึงทำให้ไม่ต้องทำการเตรียมตัวอย่างยุ่งยาก และสามารถนำอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดปริมาณ Fe^{3+} ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ตาราง 1 อัตราส่วนปริมาณของไอออนรบกวนที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+}

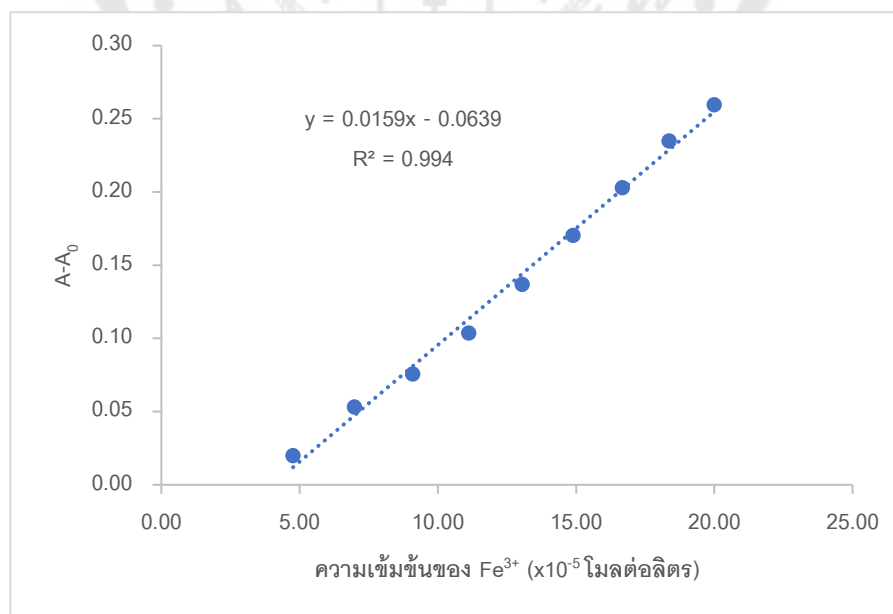
ไอออนรบกวน	อัตราส่วนความเข้มข้นของสารรบกวน (เท่า)
Mn^{2+}	100
Co^{2+}	75
Zn^{2+}	50
Fe^{2+}	25
Cd^{2+} , Ni^{2+} และ Pb^{2+}	10
Cu^{2+} และ Cr^{3+}	5

การศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

ในการศึกษาการจับกันระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับ Fe^{3+} ที่ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตรช่วงปริมาตร 0.0-500.0 ไมโครลิตร พบว่าที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตรมีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงอย่างชัดเจน (ภาพประกอบ 28) เป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) และเมื่อนำข้อมูลของค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตรมาสร้างกราฟกับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่เติมลงไป (ภาพประกอบ 29) จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นสัมพันธ์อย่างเป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของอนุภาคนาโนเงิน (λ_{max}) มีการเปลี่ยนแปลงจากความยาวคลื่น 455 นาโนเมตรไปเป็น 460 นาโนเมตร และมีค่าการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อมีการเติมสารละลาย Fe^{3+} เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลจากอนุภาค 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจาก Fe^{3+} สามารถจับกับอะตอมออกซิเจนและไนโตรเจนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน และส่งผลทำให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการรวมตัวกัน (Aggregation) จึงทำให้ขนาดของอนุภาคนาโนเงินมีการเปลี่ยนแปลงไป (Zhou et al., 2012) ซึ่งสามารถยืนยันได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังภาพประกอบ 30 จะเห็นได้ว่าการเติมสารละลาย Fe^{3+} อนุภาคนาโนเงินจะอยู่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในสารละลาย แต่เมื่อทำการเติมสารละลาย Fe^{3+} ลงไป Fe^{3+} ทำให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการจับกันเป็นขนาดใหญ่ขึ้น

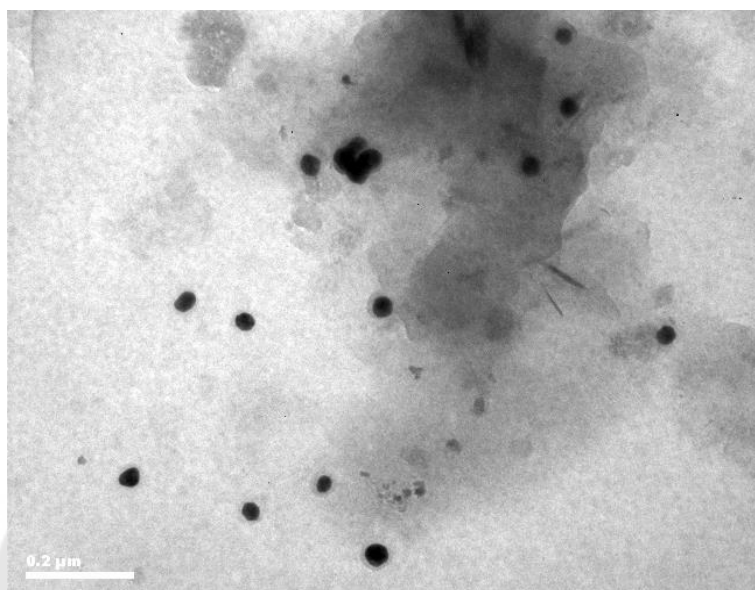


ภาพประกอบ 28 สเปกตรัมของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs เมื่อเติมสารละลาย Fe^{3+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตรในช่วงปริมาตร 0.0-500.0 ไมโครลิตร

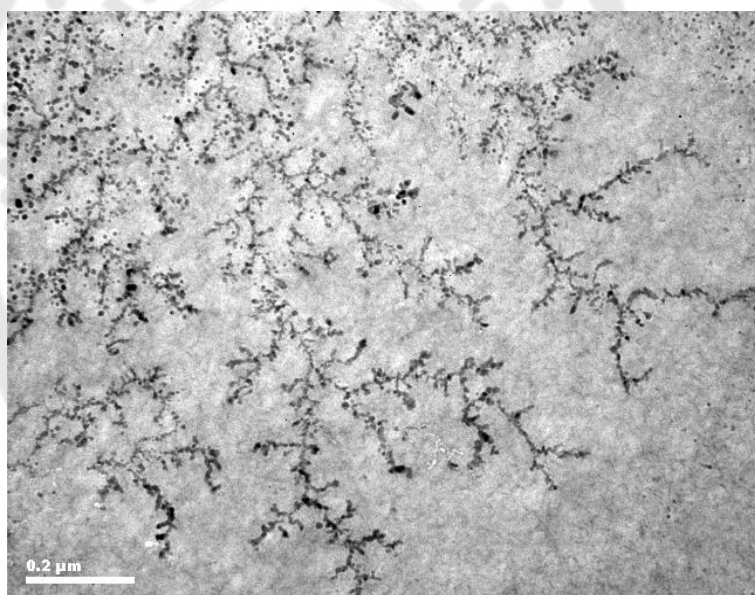


ภาพประกอบ 29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตรกับความเข้มข้นของ Fe^{3+} ที่เติมลงไป

(ก)

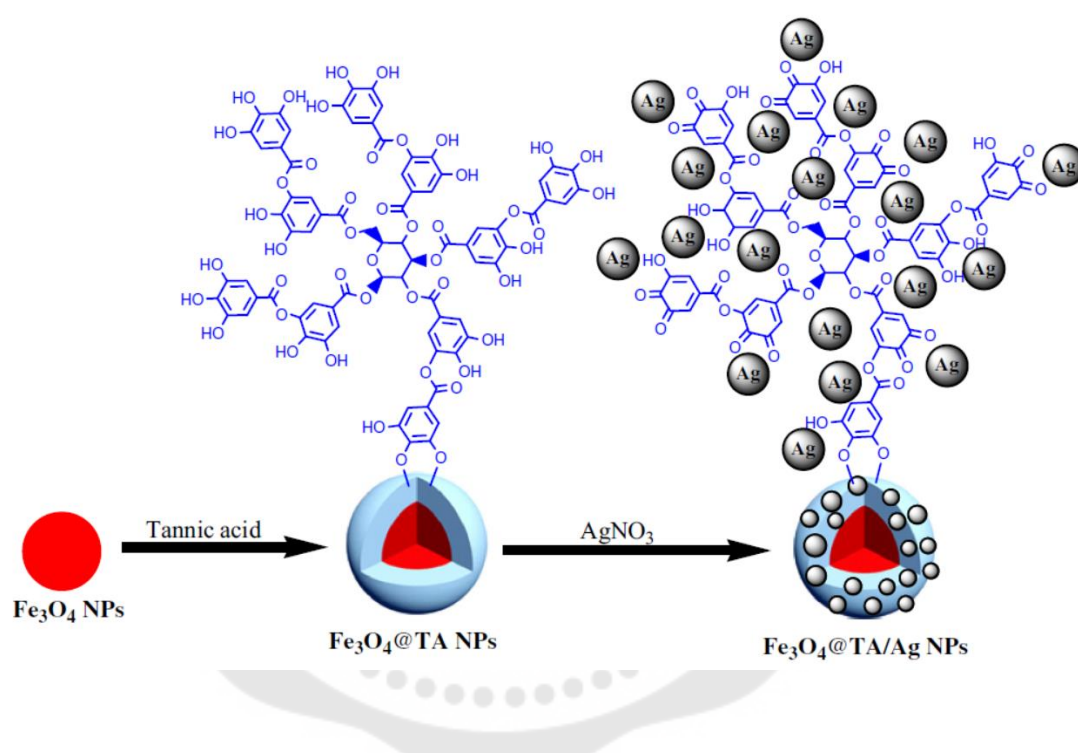


(ข)



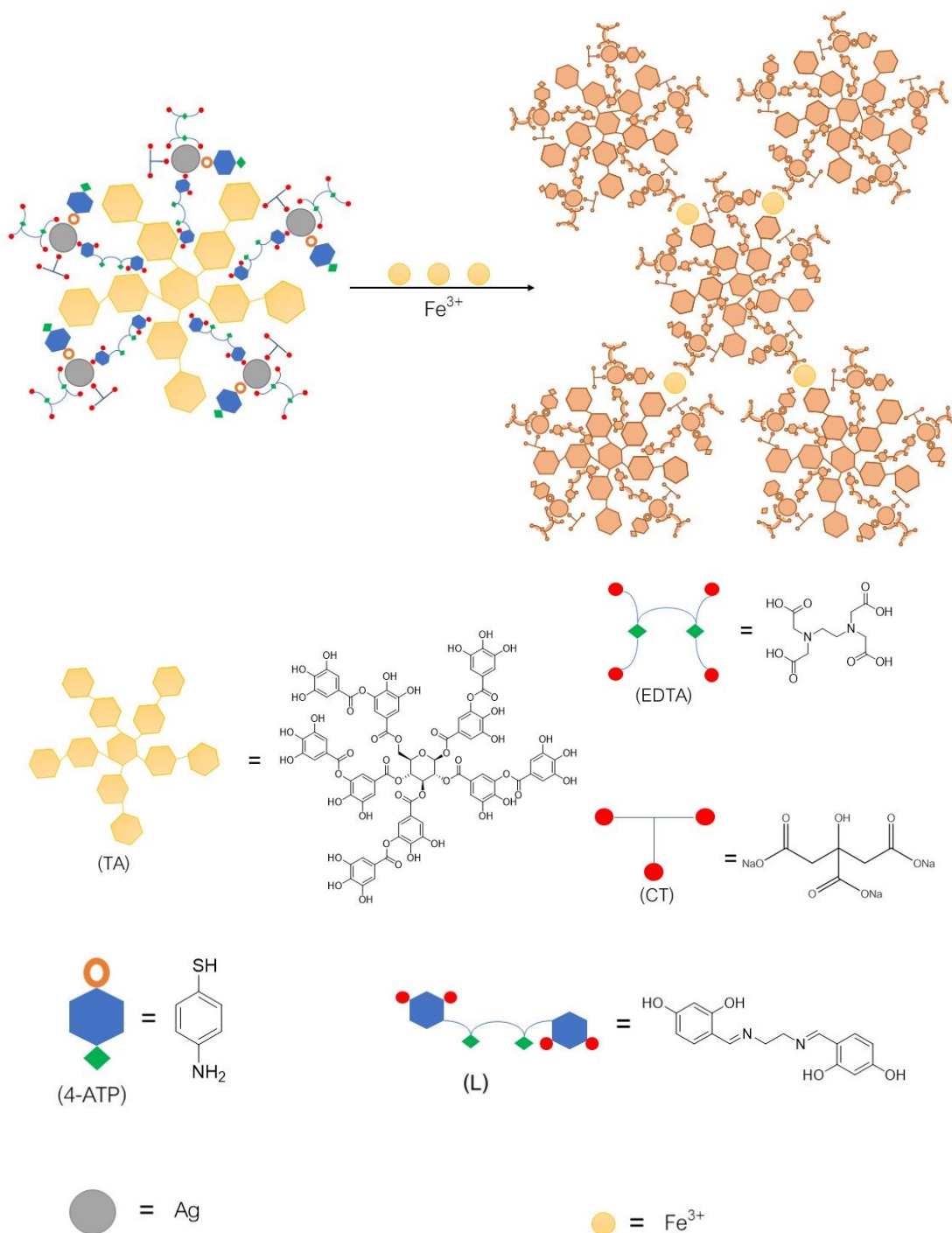
ภาพประกอบ 30(ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ก่อนการเติม Fe^{3+} และ (ข) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs หลังการเติม Fe^{3+}

โดยจากผลการทดลองทั้งหมดและการสืบค้นข้อมูลเกี่ยวกับกลไกที่เป็นไปได้ พบว่า งานวิจัยปี ค.ศ. 2019 Veisi และคณะ (Veisi, Moradi, Saljooqi, & Safarimehr, 2019) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย TA และอนุภาคนาโนแม่เหล็ก และได้นำเสนอโครงสร้างของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ ดังภาพประกอบ 31 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอกลไกการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่เป็นไปได้เมื่อจับกับ Fe^{3+} แสดงดังภาพประกอบ 32



ภาพประกอบ 31 แสดงการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินปรับปรุงพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนแม่เหล็ก และ TA

ที่ ม า : Veisi, H., Moradi, S. B., Saljooqi, A., & Safarimehr, P. (2019). Silver nanoparticle-decorated on tannic acid-modified magnetite nanoparticles (Fe₃O₄@TA/Ag) for highly active catalytic reduction of 4-nitrophenol, Rhodamine B and Methylene blue. *Materials Science & Engineering C*, 100, 445-452.

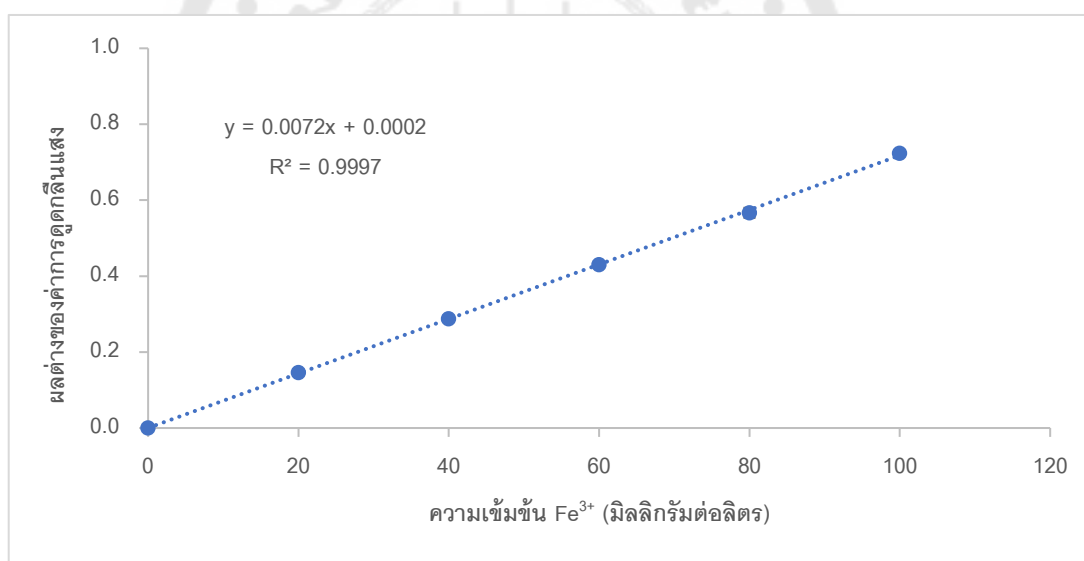


ภาพประกอบ 32 กลไกการเกิดที่เป็นไปได้หลังจากการเติมสารละลาย Fe^{3+} ลงในสารละลาย

4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

การประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

ในการประเมินประสิทธิภาพของการใช้อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs สำหรับใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดสารละลายมาตรฐาน Fe^{3+} ในช่วงความเข้มข้น 0.0-100.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร ผลการทดลองพบว่ากราฟมาตรฐานที่ได้มีความเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 3.0-100.0 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหพันธ์เชิงเส้นเท่ากับ 0.9997 (ภาพประกอบ 33) วิธีการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} โดยใช้อนุภาคนาโนเงินที่พัฒนาขึ้นนี้ มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (3SD) 0.13 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของสารวิเคราะห์ปริมาณ (10SD) 3.04 มิลลิกรัมต่อลิตร นอกจากนี้ยังมีค่าความเที่ยงทั้งแบบภายในวันเดียวกัน (intra-day precision) และแบบระหว่างวัน (inter-day precision) สูง (%RSD < 2.0 ; n=3)



ภาพประกอบ 33 กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของ Fe^{3+} และค่าผลต่างของการดูดกลืนแสงของสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs

เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นมาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำจากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมแห่งหนึ่งจำนวน 5 ตัวอย่าง โดยทำการผสมสารละลาย 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับตัวอย่างน้ำเสียในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร แล้วทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ 360 นาโนเมตร พบว่าปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างมีค่าอยู่ระหว่าง 17.15-23.66 มิลลิกรัมต่อลิตรแสดงดังตาราง 2 เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค AAS ซึ่งจัดเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับตามมาตรฐานสากล พบว่าผลการวิเคราะห์จากทั้ง 2 เทคนิคมีความสอดคล้องกันที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ($p=0.67$) แสดงให้เห็นว่า 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีประสิทธิภาพในการใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียได้เป็นอย่างดี

ตาราง 2 ปริมาณของ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียเมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น (4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs) และวิธีอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS)

	ปริมาณ $\text{Fe}^{3+} \pm \text{SD}$ (มิลลิกรัมต่อลิตร)	
	4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs	AAS
ตัวอย่างที่ 1	23.65 ± 0.29	22.98 ± 0.02
ตัวอย่างที่ 2	17.21 ± 0.04	18.81 ± 0.05
ตัวอย่างที่ 3	18.35 ± 0.02	18.23 ± 0.03
ตัวอย่างที่ 4	17.31 ± 0.10	15.57 ± 0.04
ตัวอย่างที่ 5	17.15 ± 0.08	16.08 ± 0.02

บทที่ 5

สรุปผล อภิปรายผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ (4,4'-[1,2-Ethanediy]bis(nitrilomethylidyne)] bis[1,3-benzenediol]) (Schiff base-benzene-2,4-diol, L) โดยใช้ปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่าง 2,4-Dihydroxybenzaldehyde กับ Ethylenediamine ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายเพียงขั้นตอนเดียวและมีร้อยละผลผลิตสูง จากนั้นนำลิแกนด์ L ที่สังเคราะห์ได้นั้นไปใช้เป็นหนึ่งในการเพิ่มความคงตัวสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs โดยอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้น มีหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) หมู่อิมีน (-CH=N-) หมู่อะมิโน (-NH₂) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่สามารถใช้เป็นหน่วยจับกับไอออนได้ จึงสามารถนำอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ Fe³⁺ ในตัวอย่างน้ำเสีย โดยสรุปผลการวิจัยดังนี้

อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงด้วยสารละลาย 4-อะมิโนไทโอฟีนอล (4-ATP), สารละลายไซเดียมซีเตรต (CT), สารละลาย EDTA, ลิแกนด์ L และสารละลายกรดแทนนิก (TA) ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 ได้เป็น 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มีค่า λ_{max} เท่ากับ 455 นาโนเมตรและมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 45 นาโนเมตร เมื่อปรับอัตราส่วนของสารเพิ่มความคงตัวชนิด TA และ EDTA พบว่า อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีความเข้มข้นลดลง เนื่องจากการปรับอัตราส่วนของสารเพิ่มความคงตัวนั้น ทำให้ความเสถียรของอนุภาคนาโนเงินลดลง อีกทั้งยังทำให้ขนาดของอนุภาคนาโนเงินมีขนาดเปลี่ยนไปอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาเฉพาะอนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 ซึ่งเมื่อนำไปศึกษาการจับกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ พบว่า อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs สามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Fe³⁺ และสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจนโดยเปลี่ยนจากสารละลายสีเหลืองเข้มเป็นสีน้ำตาลเข้ม จากการศึกษาผลการรบกวนของไอออนอื่น ๆ ที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณ Fe³⁺ ที่อัตราส่วนความเข้มข้นตั้งแต่ 5-100 เท่าของความเข้มข้น Fe³⁺ พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น สามารถนำไปใช้ในการตรวจวัดปริมาณ Fe³⁺ ได้โดยไม่มีกรรบกวนจากไอออนบวกชนิดต่าง ๆ อย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเข้มข้นต่ำ สำหรับผลการไทเทรตระหว่าง 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับไอออนของ Fe³⁺ พบว่าค่า λ_{max} ของ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาตรของ Fe³⁺ ที่เติมลงไป ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนเงิน อีกทั้งยังพบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาว

คลื่น 360 นาโนเมตรนั้น มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Fe^{3+} เนื่องจากเกิดจากปรากฏการณ์ ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) นอกจากนี้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นยังมีความเสถียรในการกระจายตัวในสารละลาย จึงสามารถนำไปพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์ในการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ได้ โดยผลการศึกษาประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นพบว่า อนุภาคนาโนเงินนี้ให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้นของ Fe^{3+} เท่ากับ 3.0-100.0 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี (R^2 มากกว่า 0.999) และมีค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (3SD) 0.13 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (10SD) 3.04 มิลลิกรัมต่อลิตร รวมถึงมีค่าความเที่ยงทั้งแบบภายในวันเดียวกัน (intra-day precision) และแบบระหว่างวัน (inter-day precision) สูงอีกด้วย (%RSD < 2.0 ; n=3) เมื่อนำ 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ในตัวอย่างน้ำเสียจากระบบบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมแห่งหนึ่ง โดยติดตามค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร พบว่าตัวอย่างน้ำเสียมีปริมาณ Fe^{3+} อยู่ในช่วง 17.15-23.66 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโนเงิน 4-ATP-CT-EDTA-L-TA-AgNPs ชนิดใหม่ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้น สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ Fe^{3+} ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงนับได้ว่าเป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการวิเคราะห์ที่ทำได้สะดวก ราคาถูก การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินทำได้ง่าย และได้อนุภาคนาโนที่มีความเสถียร จึงสามารถนำไปต่อยอดประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ Fe^{3+} ในตัวอย่างชนิดอื่น ๆ ได้ต่อไป

บรรณานุกรม

- Azimpanah, R., Solati, Z., & Hashemi, M. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles and their applications as colorimetric probe for determination of Fe^{3+} and Hg^{2+} ions. *IET Nanobiotechnol*, 12(5), 673-677.
- Bag, H., Turker, A. R., & Lale, M. (2000). Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite. *Talanta*, 51, 1035–1043.
- Basiri, S., Mehdinia, A., & Jabbari, A. (2018). A sensitive triple colorimetric sensor based on plasmonic response quenching of green synthesized silver nanoparticles for determination of Fe^{2+} , hydrogen peroxide, and glucose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 545, 138-146.
- Beyene, H. D., Werkneh, A. A., Bezabh, H. K., & Ambaye, T. G. (2017). Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 13, 18-23.
- Blatny, P., Kvasnicka, F., & Kenndler, E. (1992). Trace determination of iron in water at the $\mu\text{g/l}$ level by on-line coupling of capillary isotachopheresis and capillary zone electrophoresis with UV detection of the EDTA-Fe(III) complex. *Journal of Chromatography A*, 757, 297-302.
- Chompoosor, A. (2013). Gold Nanostructures: Synthesis and Applications for Cancer Therapy. *KKU Science Journal*, 41, 859-872.
- Fang, Y., Tan, J., Choi, H., & Lim, S. (2018). Highly sensitive naked eye detection of Iron (III) and H_2O_2 using poly-(tannic acid) (PTA) coated Au nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 155-161.
- Fu, Z., & Chen, R. (2019). Study of Complexes of Tannic Acid with Fe(III) and Fe(II). *J Anal Methods Chem*, 2019, 3894571.
- Gao, X., Lu, Y., He, S., & Li, X. (2015). Colorimetric detection of iron ions (III) based on the highly sensitive plasmonic response of the N-acetyl-L-cysteine-stabilized silver nanoparticles. *Anal Chim Acta*, 879, 118-125.

- Hem, J. D., & Cropper, W. H. (1962). *Chemistry of Iron in Natural Water* Washington.
- 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.
- Kajikawa, K. (2018). Sensing Based on Localized Surface Plasmon Resonance in Metallic Nanoparticles. In *Nanoparticle Technology Handbook* (pp. 631-633).
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931.
- Li, H., Cui, Z., & Han, C. (2009). Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni^{2+} ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(1), 87-92.
- Mao, J., He, Q., & Liu, W. (2010). An rhodamine-based fluorescence probe for iron(III) ion determination in aqueous solution. *Talanta*, 80(5), 2093-2098.
- Masawat, P. (2011). Determination of Iron(II) in Natural Waters using the Developed Micro-volume Autotitrator. *NU Science Journal*, 8, 37-53.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Gosport.
- Mohamed, K. N., & Gledhill, M. (2015). Determination of Specific Iron Chelator by Using LC-ICP-MS and LC-ESI-MS. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 256-261.
- Nayab, P. S., & Shkir, M. (2017). Rapid and simultaneous detection of Cr(III) and Fe(III) ions by a new naked eye and fluorescent probe and its application in real samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251, 951-957.
- Promsorn, T. (2014). *Iron Removal in Water with Calcium Hydroxyapatite*. Retrieved from Bangkok:
- Roto, R., Marcelina, M., Aprilita, N. H., & Mudasir, M. (2017). Investigation on the Effect of Addition of Fe^{3+} Ion into the Colloidal AgNPs in PVA Solution and Understanding Its Reaction Mechanism. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(3), 439-445.
- Samerjai, W. (2018). *Chemosensor or Iron Detection using 4-Aminothiophenol and Naphthalene-2-ol Derivative Modified Silver Nanoparticles*. (Mater's thesis).

Srinakharinwirot University, Bangkok.

- Shanmugam, S., & Heera, P. (2015). Nanoparticle Characterization and Application: An Overview. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4, 379-386.
- Singh, V., & Mishra, A. K. (2016). Green and cost-effective fluorescent carbon nanoparticles for the selective and sensitive detection of iron (III) ions in aqueous solution: Mechanistic insights and cell line imaging studies. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 467-474.
- Sobkowiak, M., Gabrielsson, R., Inganäs, O., & Milczarek, G. (2014). Amperometric detection of iron (III) on electroconductive hydrogel based on polypyrrole and alkoxy-sulfonated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-S). *Synthetic Metals*, 194, 170-175.
- Standards, N. E. Q. (1999). National Environmental Quality Standards for Municipal and Liquid Industrial Effluents. In.
- Veisi, H., Moradi, S. B., Saljooqi, A., & Safarimehr, P. (2019). Silver nanoparticle-decorated on tannic acid-modified magnetite nanoparticles (Fe₃O₄@TA/Ag) for highly active catalytic reduction of 4-nitrophenol, Rhodamine B and Methylene blue. *Materials Science & Engineering C*, 100, 445-452.
- Vinod Kumar, V., & Anthony, S. P. (2014). Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for Cd²⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺ ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 31-36.
- Wang, S., Meng, X., & Zhu, M. (2011). A naked-eye rhodamine-based fluorescent probe for Fe(III) and its application in living cells. *Tetrahedron Letters*, 52(22), 2840-2843.
- Wei, J., Chen, J., Yue, G., & Hu, L. (2018). Development of a novel tridentate ligand for colorimetric detection of Mn²⁺ based on AgNPs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202, 244-251.
- Zhou, Y., Zhao, H., Li, C., & He, P. (2012). Colorimetric detection of Mn²⁺ using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptobenzoic acid and melamine as a probe. *Talanta*, 97, 331-335.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ธนภัทร เกิดก๊ก
วัน เดือน ปี เกิด	19 กรกฎาคม 2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2555 มัธยมศึกษาสายวิทย์-คณิต โรงเรียนชลประทานวิทยา พ.ศ.2559 ปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร
ที่อยู่ปัจจุบัน	79/148 หมู่บ้านสุภาลัยวิลล์ ต.บางแม่นาง อ.บางใหญ่ จ.นนทบุรี 11140

