



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีคัลเลอริเมตริกโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของซิลเวอร์นาโนปริซึม Colorimetric Sensing of Hydrogen peroxide Based on the Morphology Changes of Silver Nanoprisms
ชื่อนิสิต	นางสาวณพรพรช พุทธิอานันต์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2558

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีคัลเลอร์เมตริก
โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของซิลเวอร์นาโนปริซึม
Colorimetric Sensing of Hydrogen peroxide Based on
the Morphology Changes of Silver Nanoprisms



รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

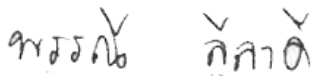
ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีคัลเลอร์เมตริกโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงทางสีฐาน
วิทยาของซิลเวอร์นาโนปริซึม
โดย นางสาวณพรรษ พฤทธิอานันต์
ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปกรณ์ วรรณสุภากุล)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คณศ วงษ์ระวี)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. พรรณี สีสาด)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่.....เดือนพฤษภาคม พ.ศ.2559

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีคัลเลอร์เมตริกโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของซิลเวอร์นาโนปริซึม

ชื่อนิสิต นางสาวณพรพรช พุทธิธำนันต์ เลขประจำตัว 5533077723

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คณศ วงษ์ระวี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

คุณสมบัติเชิงแสงของอนุภาคซิลเวอร์นาโนจะแปรเปลี่ยนไปตามขนาด และรูปร่างของอนุภาค ซึ่งขนาดและรูปร่างของซิลเวอร์นาโนจะส่งผลโดยตรงต่อสีของสารละลายและช่วงความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงในตรวจวัดโดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมโดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันซึ่งมีโซเดียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ และมีแป้งเป็นตัวช่วยเสถียร จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนรูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมให้เป็นแบบแผ่นโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวช่วยเปลี่ยนรูปร่าง จากนั้นทำการพัฒนาเซ็นเซอร์ทั้งสี่ระบบ (เซ็นเซอร์ A – H) เพื่อสำหรับใช้ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เซ็นเซอร์ A ซึ่งประกอบไปด้วย สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต เป็นเซ็นเซอร์ที่ตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้จากการโตของอนุภาคซิลเวอร์นาโน ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวมีความเหมาะสมและจำเพาะต่อการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อนำมาตรวจวัดโดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและวิธีทางคัลเลอร์เมตริก พบว่าสามารถสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอร์เมตริกที่มีค่าขีดจำกัดในการตรวจพบเท่ากับ 2.14 มิลลิโมลาร์ ($R^2 = 0.90$) จากนั้นนำไปประยุกต์ใช้หาปริมาณกลูโคสโดยอาศัยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากับเอนไซม์กลูโคออกซิเดส พบว่าเซ็นเซอร์ A ยังไม่สามารถตรวจวัดหาปริมาณกลูโคสได้

คำสำคัญ : ซิลเวอร์นาโนปริซึม, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, คัลเลอร์เมตริก

Title Colorimetric Sensing of Hydrogen peroxide Based on the Morphology Changes of Silver Nanoprisms

Name Miss Napat Pruethiarenun ID 5533077723

Advisor name Assist. Prof. Dr. Kanet Wongravee

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2015

Abstract

The optical properties of silver nanoparticles depend on their size and shape. Different size and shape of silver nanoparticles will directly reflect in the different color of the colloidal solution and also the different absorbance in UV-visible region. In this study, silver nanoparticle with spherical shape was successfully synthesized using sodium borohydride and starch as a reducing agent and stabilizer, respectively. Shape transformation of spherical silver nanoparticle to silver nanoprism was achieved using hydrogen peroxide as shape converting agent. Several sensors (sensor A-H) were developed using the mixtures of the synthesized silver nanoparticles in order to quantify the amount of H_2O_2 . It was found that sensor A (a mixture of yellow silver nanoparticles, red silver nanoparticles with citrate and silver nitrate) was an appropriate sensor as H_2O_2 could induce the growth of the silver nanoprisms. The observed phenomenon was sensitive and also selective to amount of the added H_2O_2 . The determination of H_2O_2 concentration utilizing UV-visible spectroscopic technique and colorimetric approach were employed. The hydrogen peroxide concentration at 2.40 mM could be recognized by naked eye observation with good accuracy ($R^2 = 0.90$), stability and reproducibility. Furthermore, the proposed sensor can be applied to determine the glucose concentration using the glucose-oxidase system.

Keywords: silver nanoprisms, colorimetric, hydrogen peroxide

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานการวิจัยฉบับนี้สำเร็จด้วยดีเนื่องจากได้รับการความกรุณาอย่างสูงจากอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คณศ วังษ์ระวี อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา และแนะแนวทางในการดำเนินงานวิจัย อีกทั้งเสียสละเวลาให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ทำให้งานวิจัยครั้งนี้ผ่านไปได้อย่างดี และขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปกรณ์ วรานุศุภากุล และอาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี ที่กรุณาสละเวลาในการตรวจทาน แก้ไขให้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น และให้เกียรติมาเป็นประธานและกรรมการในการสอบงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ (Sensor Research Unit) ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะ และให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคในงานวิจัยในครั้งนี้ ตลอดจนนิสิตปริญญาโทและปริญญาเอกในหน่วยปฏิบัติการวิจัยอุปกรณ์รับรู้ (Sensor Research Unit) ทุกคนที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่างๆ การใช้และการดูแลเครื่องมือ อีกทั้งยังเอื้อเฟื้ออุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็น รวมไปถึงการให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ทางผลจากเทคนิคต่างๆ

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนในการดำเนินงานการวิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณท่านอาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนทั้งด้านความรู้และทักษะต่างๆจนทำให้สามารถนำทักษะที่ได้รับมาใช้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้จนสำเร็จ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญรูปประกอบ	ช
สารบัญตารางประกอบ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 มूलเหตุจูงใจ	1
1.2 แนวคิดของโครงการ	2
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
1.4 วัตถุประสงค์	4
1.5 ขอบเขตงานวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	
2.1 โลคัลไลซ์ เซอร์เฟส พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)	5
2.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนที่มีทรงกลม (AgNPs)	6
2.3 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่น(Silver Nanoplates; Silver nanoprisms; AgNPrs)	7
2.4 Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy: UV-VIS	9
บทที่ 3 การทดลอง	
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	12
3.2 การศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนปริซึม	12
3.2.1 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนปริซึม	12
3.2.1.1 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลม	12
3.2.1.2 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น	12
3.2.2 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนปริซึมที่ถูกคลุมด้วยไตรโซเดียมซิติเรต	13
3.2.3 การออกแบบเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	13
3.2.4 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	14
3.2.4.1 การเตรียมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5% w/w	14
3.2.4.2 การตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ	14
3.3 การประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคส	14
3.3.1 การเตรียมสารละลายกลูโคส	14
3.3.2 การเตรียมสารละลายเอนไซม์กลูโคสออกซิเดส	14
3.3.3 การประยุกต์ใช้เซ็นเซอร์จากสารละลายซิลเวอร์นาโนเป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคส	15

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
4.1 การสังเคราะห์สารละลายซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลมและแบบแผ่น	16
4.2 ความเสถียรของสารละลายซิลเวอร์นาโน	17
4.3 การพัฒนาเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้อนุภาคซิลเวอร์นาโน	18
4.4 การพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอร์ิเมตริก	26
4.5 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอร์ิเมตริก	27
4.6 การประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคส	28
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	30
เอกสารอ้างอิง	31
ประวัติผู้วิจัย	32



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปประกอบ

	หน้า	
รูปที่ 1.1	ผลิตภัณท์ที่นำซิลเวอร์นาโนจากงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรม	1
รูปที่ 1.2	แบบจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนในเซ็นเซอร์	3
รูปที่ 2.1	ความสัมพันธ์ระหว่างกลุ่มหมอกอิเล็กทรอนิกส์และคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	5
รูปที่ 2.2	Surface Plasmon Resonance Spectrum ที่แสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสง และรูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมที่ได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micrograph, TEM)	7
รูปที่ 2.3	การเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน R (H ₂ O ₂ :Ag) ต่างๆ (A) สี (B) UV-visible Extinction Spectra (C – F) Transmission Electron Micrograph	8
รูปที่ 2.4	การเปลี่ยนรูปร่างของซิลเวอร์นาโนทรงกลมไปเป็นซิลเวอร์นาโนปริซึม	9
รูปที่ 2.5	ส่วนประกอบหลักของเครื่อง UV-Vis Spectroscopy	9
รูปที่ 2.6	Surface Plasmon Resonance Spectrum ที่แสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสง และรูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นที่ได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micrograph, TEM)	11
รูปที่ 2.7	เส้นสเปกตรัมที่ตำแหน่งของ In-plane dipole LSPR เปลี่ยนแปลงแบบ Blue-Shift เมื่อขนาดของอนุภาคซิลเวอร์นาโนเล็กลง	11
รูปที่ 4.1	เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายซิลเวอร์นาโนพร้อมกับสีของสารละลาย (a) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลืองที่มีทรงกลม (b) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่มีลักษณะเป็นแผ่น (c) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรตที่มีลักษณะเป็นแผ่น	16
รูปที่ 4.2	เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเพื่อดูความเสถียรของสารละลายผสมระหว่างซิลเวอร์นาโนทรงกลมและซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นที่มีและไม่มีโมเลกุลซิเตรตปกคลุมพื้นผิว	17
รูปที่ 4.3	ค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของเซ็นเซอร์ทั้ง 8 ระบบ เทียบกับเวลา หลังจากทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 15 มิลลิโมลาร์	19
รูปที่ 4.4	เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสีของสารละลายของเซ็นเซอร์ A ก่อนและหลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	20
รูปที่ 4.5	แบบจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนในเซ็นเซอร์ A เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	21

รูปที่ 4.6	เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสีของสารละลาย ก่อนและหลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	
	(a) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต	
	(b) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต	
	(c) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต	22
รูปที่ 4.7	แบบจำลองของการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนกลุ่มที่ 2 (เซ็นเซอร์ C E และ G) เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	23
รูปที่ 4.8	เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสีของสารละลาย ก่อนและหลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	
	(a) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต	
	(b) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง	
	(c) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง	
	(d) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต	24
รูปที่ 4.9	แบบจำลองของการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนกลุ่มที่ 3 (เซ็นเซอร์ B D F และ H) เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	25
รูปที่ 4.10	ค่า RGB ที่ได้ของเซ็นเซอร์ในระบบต่าง ๆ เมื่อใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	27
รูปที่ 4.11	ค่า B_{norm} ที่เวลา 5 นาทีของของเซ็นเซอร์ที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต่างกัน	
	(A) แสดงค่า B_{norm} ที่เวลา 5 นาที และสีของเซ็นเซอร์	
	(B) แสดงสมการเส้นตรงของค่า B ที่เวลา 5 นาที	28
รูปที่ 4.12	สีของเซ็นเซอร์ A หลังจากทำปฏิกิริยากับกลูโคสและเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสเป็นเวลา 5 นาที	29

สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 3.1 การเตรียมระบบสารละลายผสมเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	13
ตารางที่ 3.2 การเตรียมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ	14
ตารางที่ 3.3 การเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณกลูโคส	15



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มุลเหตุจูงใจ

อนุภาคเงินระดับนาโน หรือซิลเวอร์นาโน (Silver nanoparticle, AgNPs) ได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่โดดเด่นแตกต่างจากโลหะเงินธรรมดา ยกตัวอย่างเช่น

1. การมีสมบัติเชิงแสง อนุภาคเงินระดับนาโนมีสีที่เฉพาะและมีสีที่เปลี่ยนไปตามสภาพแวดล้อมที่ต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สามารถนำซิลเวอร์นาโนมาประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ได้
2. การมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี สามารถนำซิลเวอร์นาโนไปประยุกต์ใช้ติดกับเส้นใยสังเคราะห์หรือเส้นใยธรรมชาติเพื่อให้เส้นใยนำไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ยังสามารถนำซิลเวอร์นาโนไปใช้ในการผลิตหมึกที่นำไฟฟ้าได้อีกด้วย
3. การมีสมบัติแม่เหล็ก นำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์เพื่อนำยารักษาโรคไปยังตำแหน่งเป้าหมายได้ถูกต้องและแม่นยำ
4. การยับยั้งและฆ่าเชื้อแบคทีเรีย สามารถนำไปผสมกับผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด เช่น ผงซักฟอก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรค



รูปที่ 1.1 ผลิตภัณฑ์ที่นำซิลเวอร์นาโนจากงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในด้านอุตสาหกรรม

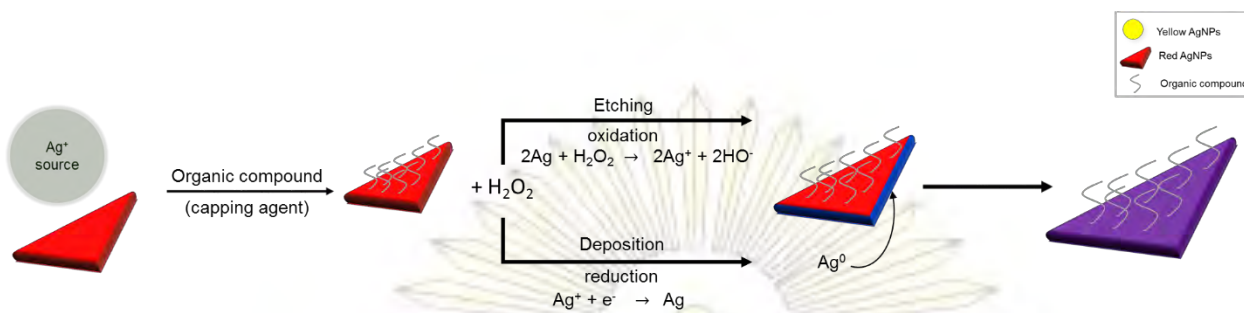
จากคุณสมบัติของซิลเวอร์นาโนข้างต้นทำให้มีงานวิจัยเป็นจำนวนมากนำเสนอวิธีการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโน โดยมุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้นสูงและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของอนุภาค เพื่อให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ เช่น การใช้ฆ่าและยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย เป็นตัวเพิ่มสัญญาณการตรวจวัดทางสเปกโทรสโกปี หรือใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดสารเคมีเป้าหมายที่สังเกตด้วยตาเปล่าได้ เป็นต้น

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม เช่น การบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรม การใช้เป็นสารฆ่าเชื้อโรคสำหรับการทำความสะอาดอุปกรณ์การแพทย์ หรือในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของเซลล์ได้ แม้ที่ความเข้มข้นต่ำ ทำให้การตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ปนเปื้อนจากอุตสาหกรรมมีความสำคัญมาก โดยเฉพาะจากอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเภสัชกรรม และจากห้องทดลอง นอกจากนี้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ยังเป็นสารผลิตภัณฑ์ของสารชีวโมเลกุลกับเอนไซม์ออกซิเดส ทำให้สามารถตรวจวัดปริมาณสารชีวโมเลกุลได้จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา โดยมีนักวิจัยได้พัฒนากระบวนการสำหรับใช้ตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้วิธีเชิงแสง เช่น spectrophotometer หรือ chemiluminescence ที่ต้องอาศัยเทคนิคทางไฟฟ้าในการตรวจวัด อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวยังจำเป็นต้องใช้เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ในการระบุปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นไปได้ยากที่จะใช้นอกสถานที่ เพราะฉะนั้นการพัฒนาวิธีการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำได้ง่าย สะดวก พกพานอกสถานที่ได้ โดยมีประสิทธิภาพ (sensitivity) และความจำเพาะ (selectivity) ในการตรวจวัดเสมือนการใช้เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

การตรวจวัดโดยใช้เซ็นเซอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสี (colorimetric sensor) เมื่อทำปฏิกิริยากับสารเป้าหมาย (ในที่นี้คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) เป็นวิธีที่สังเกตผลได้ง่ายและสามารถนำไปประยุกต์ใช้นอกสถานที่ได้ โดยในที่นี้นักวิจัยสนใจที่จะพัฒนาเซ็นเซอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสีโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของซิลเวอร์นาโนจากการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะทำให้ขนาดและรูปร่างของอนุภาคซิลเวอร์นาโนเปลี่ยนแปลงไป ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายซิลเวอร์นาโน โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะแปรผันตรงกับปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ จากนั้นจะนำไปทดสอบในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารชีวโมเลกุล (ในที่นี้ใช้กลูโคส) โดยอาศัยปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกลูโคสและเอนไซม์กลูโคสออกซิเดส

1.2 แนวคิดของโครงการ

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถตรวจวัดได้จากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของซิลเวอร์นาโน แต่มีงานวิจัยจำนวนน้อยที่ทำการพัฒนาเซ็นเซอร์โดยอาศัยการโตของอนุภาคซิลเวอร์นาโน งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปในพัฒนาเซ็นเซอร์จากอนุภาคซิลเวอร์นาโนที่มีขนาดและรูปร่างต่าง ๆ เพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยมีแนวคิดในการพัฒนาเซ็นเซอร์ดังกล่าวตามรูปที่ 1.2 นั่นคือจะทำการปรับเปลี่ยนพื้นผิวของอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น เพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงต่อการเติมของอะตอมซิลเวอร์ที่เกิดขึ้นในระบบจากปฏิกิริยารีดักชันระหว่างซิลเวอร์ไอออนกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เข้ามาได้เพียงทิศทางเดียว ก่อให้เกิดการขยายขนาดของอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น ซึ่งกระบวนการโตของอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นนี้มีความจำเพาะต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 1.2 แบบจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนในเซ็นเซอร์

นอกจากนี้ จะพัฒนาเซ็นเซอร์จากวิธีการนี้เพื่อใช้เป็นตรวจวัดปริมาณสารชีวโมเลกุลด้วยวิธีทางอิมมูโนเมตริกได้จากปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาของสารชีวโมเลกุลบางชนิดและเอนไซม์ออกซิเดส เช่น กลูโคสและกลูโคสออกซิเดส เป็นต้น

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากแนวคิดข้างต้นที่กล่าวมา สิ่งที่สำคัญคือการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นที่มีความเข้มข้นสูงพอที่จะสังเกตความเปลี่ยนแปลงของสีได้ ซึ่งในที่นี้กลุ่มคณะผู้วิจัยได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นซึ่งมีความเข้มข้นสูงและได้มีการตีพิมพ์บทความทางวิชาการ ดังนี้

ในปี 2013 Kanet Wongravee^[1] และคณะ ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนรูปทรงต่างๆโดยใช้น้ำแป้งเป็น stabilizer แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อซิลเวอร์นาโนมีค่ามากขึ้น (200:1) สีของซิลเวอร์นาโนก็จะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดง สีชมพู สีม่วง และสีน้ำเงินตามลำดับ

ต่อมาในปีเดียวกัน Tewarak Parnklang^[2] และคณะ ได้สังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนให้เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงินโดยใช้น้ำแป้งเป็น stabilizer เช่นเดียวกัน แต่สังเคราะห์ในสภาวะเบส โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อซิลเวอร์นาโนที่น้อยกว่า (50:1) และพบว่าซิลเวอร์นาโนสีเหลืองซึ่งมีทรงกลมเป็นแหล่งกำเนิดของ Ag⁺ ที่จะใช้ในการโตของซิลเวอร์นาโน

เนื่องจากมีวิธีสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนปริซึมที่มีความเข้มข้นสูงแล้วผู้วิจัยจึงได้ศึกษาหาวิธีการพัฒนาซิลเวอร์นาโนไปใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดสารเป้าหมาย ซึ่งสรุปพอสังเขปได้ดังนี้

ในปี 2009 Bin Tang^[3] และคณะ นำซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นมาศึกษาผลกระทบทางกลศาสตร์กับเฮไลต์ไอออน ได้แก่ Cl⁻, I⁻ และ K⁺ โดยอาศัยการสลายตัวของซิลเวอร์นาโนมีลักษณะเป็นแผ่น พบว่าเฮไลต์ไอออนส่งผลต่อการสลายตัวของซิลเวอร์ไอออน

ในปี 2013 Yunsheng Xia^[4] และคณะ นำซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นมาพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อหาปริมาณกลูโคส โดยอาศัยการสลายตัวของซิลเวอร์นาโนมีลักษณะเป็นแผ่น

ในปี 2014 Kritchapon Nitinaivini^[5] และคณะ ได้นำซิลเวอร์นาโนซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นมาพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยอาศัยการสลายตัวของซิลเวอร์นาโนสีแดงเป็นสีส้ม และสีเหลืองตามลำดับ อีกทั้งยังพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดน้ำตาลกลูโคส โดยวัดจากปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำตาลกลูโคสและเอนไซม์กลูโคสออกซิเดส

จากงานวิจัยข้างต้นที่กล่าวมา จะเห็นว่ามีผู้สนใจเกี่ยวกับการพัฒนาเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดสารเป้าหมายโดยใช้ซิลเวอร์นาโนเป็นจำนวนมาก แต่ก็ยังมีจำนวนน้อยที่อาศัยการโตของอนุภาคซิลเวอร์นาโนมาประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด ซึ่งมีความจำเพาะกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มากกว่า ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะใช้การโตของซิลเวอร์นาโนมาเป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอริเมตริก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและจำเพาะกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

1.4 วัตถุประสงค์

ศึกษารูปแบบการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของซิลเวอร์นาโนปรีซิมเพื่อประยุกต์ในการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

1.5 ขอบเขตงานวิจัย

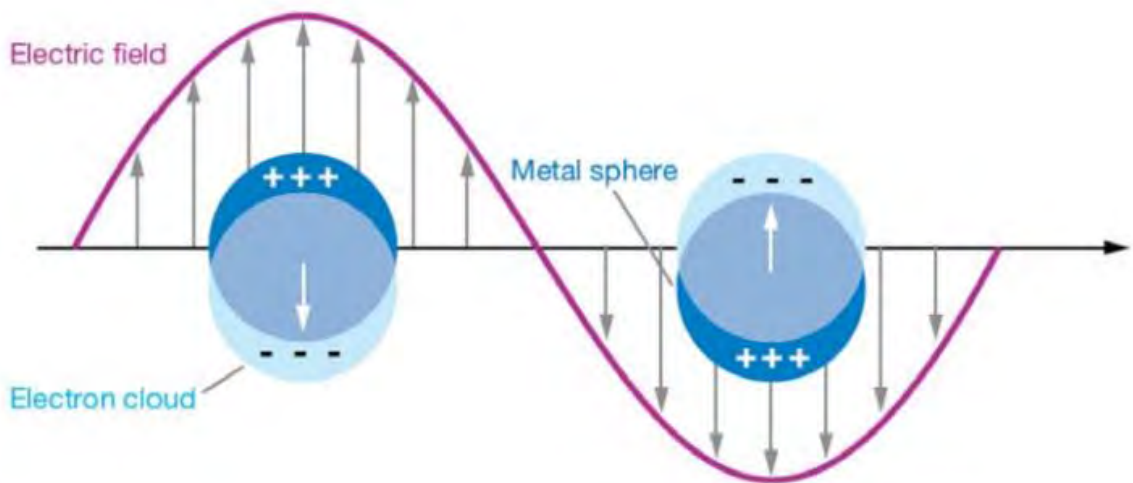
ศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของซิลเวอร์นาโนจากการใช้สารละลายซิลเวอร์นาโนที่มีรูปร่างต่างกันทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พัฒนาเป็นตัวตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอริเมตริก และนำไปประยุกต์เป็นตัวตรวจวัดสารชีวโมเลกุลด้วยวิธีทางคัลเลอริเมตริกต่อไป

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 โลคัลไลซ์ เซอร์เฟซ พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)

ปรากฏการณ์โลคัลไลซ์ เซอร์เฟซ พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR) เกิดจากการสั่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนอิสระที่บริเวณผิวของโลหะในความถี่ใดความถี่หนึ่งที่คงที่ ซึ่งเมื่อกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนนี้ได้รับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ในช่วงเดียวกัน กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนดังกล่าวถูกเหนี่ยวนำทำให้เกิดการสั่นพ้อง โดยความถี่การสั่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนนี้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron Density), มวลประสิทธิผลของอิเล็กตรอน (Effective Electron Mass) และขนาดรูปร่างของการกระจายประจุ (Charge Distribution) ซึ่งซิลเวอร์นาโนมีคุณสมบัติในการดูดกลืนแสง (Absorbing light) และการกระเจิงของแสง (Scattering light) ที่แตกต่างจากสีย้อมผ้าหรือเม็ดสีต่างๆ โดยสีที่เกิดขึ้นของซิลเวอร์นาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของอนุภาค ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์โลคัลไลซ์ เซอร์เฟซ พลาสมอนเรโซแนนซ์ จึงทำให้ซิลเวอร์นาโนถูกนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น เครื่องตรวจจับสัญญาณ (Sensor) เป็นต้น^[6]



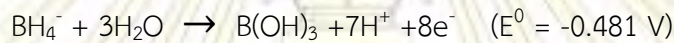
รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

2.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนที่มีทรงกลม (AgNPs)

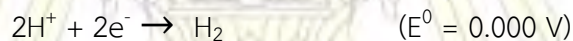
ระบบการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนที่กล่าวถึงนี้อ้างอิงมาจากบทความทางวิชาการของ Tewarak Parnklang^[2] และคณะ โดยจะมีสารตั้งต้นที่สำคัญในการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนอยู่ 4 ตัว คือ เกลือซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) เป็นแหล่งของซิลเวอร์ไอออน, โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) เป็นตัวรีดิวซ์ที่ให้อิเล็กตรอนที่จะให้กับซิลเวอร์ไอออนเพื่อเกิดเป็นอะตอมโลหะซิลเวอร์ที่มีประจุเป็นศูนย์ และน้ำแข็งเป็นสารช่วยเสถียร (Stabilizer) เพื่อให้ซิลเวอร์นาโนที่สังเคราะห์ได้สามารถกระจายตัวอยู่ในของเหลวโดยไม่เกิดการรวมตัวและตกตะกอน (Aggregation and Precipitation) และสารตั้งต้นตัวสุดท้ายคือ น้ำปราศจากไอออน (De-ionized Water) ใช้เป็นตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนคือ ปฏิกิริยารีดักชันของซิลเวอร์ไอออน ดังสมการเคมีต่อไปนี้



ซิลเวอร์ไอออนจะได้รับอิเล็กตรอนจากแหล่งให้อิเล็กตรอน ได้แก่ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ โดยโบโรไฮไดรด์ไอออนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้อิเล็กตรอน ดังสมการเคมีต่อไปนี้

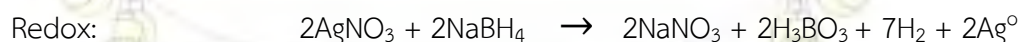
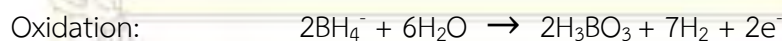


ในช่วงเริ่มต้นที่ละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ลงในน้ำปราศจากไอออน (pH ของน้ำปราศจากไอออนอยู่ในช่วง 4-6) ในสถานะที่เป็นกรดให้อิเล็กตรอน 2 โมล สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออนในตัวทำละลายและได้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งสังเกตได้จากฟองก๊าซที่เกิดขึ้นในระหว่างการละลาย



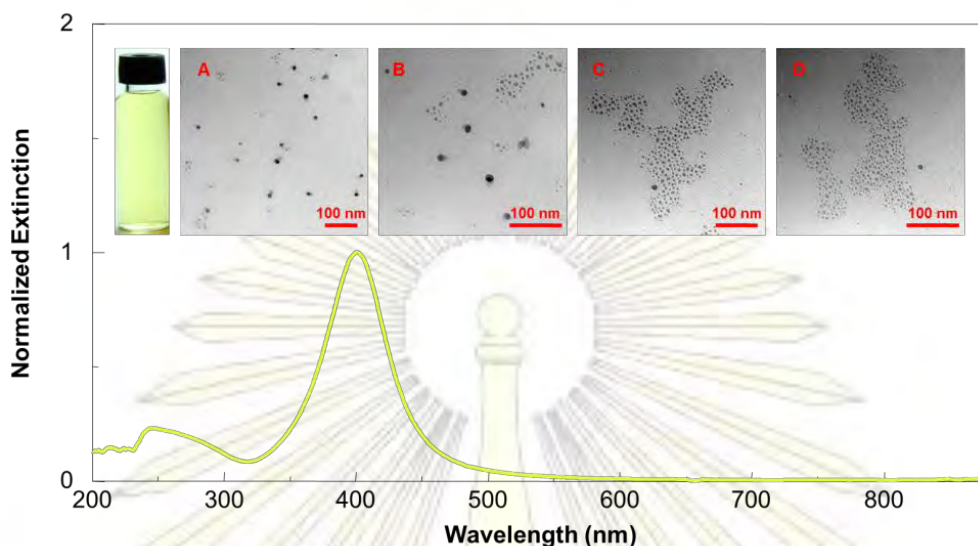
หลังจากละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ในตัวทำละลายจนสมบูรณ์แล้ว สารละลายที่ได้จะมีสถานะเป็นด่าง (pH 9-10) ในสถานะนี้โบโรไฮไดรด์ไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน และได้ H_2BO_3^- เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถถูกรีดิวซ์ได้ (Non reducible species) พร้อมกับให้อิเล็กตรอน 8 โมล

ซึ่งปฏิกิริยารวมของการสังเคราะห์ AgNPs สามารถสรุปได้ดังนี้



นำสารละลายไปศึกษาสมบัติเชิงแสงที่ขึ้นรูปร่างของอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะเงินได้ด้วยเทคนิค UV-visible Absorption Spectrophotometry พบเส้นสเปกตรัมที่แสดงถึงเอกลักษณ์ของซิลเวอร์นาโนดังรูปที่ 2.2

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



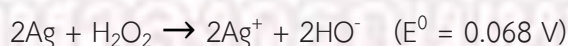
รูปที่ 2.2 Surface Plasmon Resonance Spectrum ที่แสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสง และรูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมที่ได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micrograph, TEM)

2.3 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่น (Silver Nanoplates; Silver Nanoprisms; AgNPrs)

ระบบการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น (Silver Nanoplates; Silver Nanoprisms; AgNPrs) โดยการเปลี่ยนรูปร่างอนุภาคด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันระหว่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ วิธีการสังเคราะห์ทำได้โดยการฉีดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่กำหนดปริมาณและอัตราเร็วไว้แล้ว ลงไปในคอลลอยด์ของซิลเวอร์นาโน โดยมีการกวนผสมด้วย High Speed Disperser ความพิเศษของระบบการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นคือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์พร้อมๆกัน ภายใต้เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์

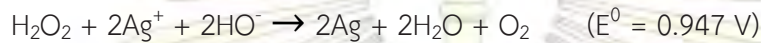
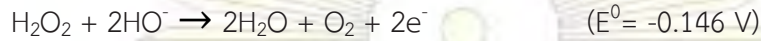
เมื่อเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในคอลลอยด์ของซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำหน้าที่ในการคัดเลือกอนุภาคตั้งต้น (seed particles) สำหรับการโตเป็นผลึกแบบปริซึม โดยการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันละลายอะตอมเงินที่บริเวณผิวของอนุภาคซิลเวอร์นาโนให้เป็นไอออนของโลหะเงิน พื้นผิวของอนุภาคซิลเวอร์นาโนส่วนที่ไม่ทนทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะถูกละลายจนหมด เหลืออนุภาคซิลเวอร์นาโนขนาดเล็ก (silver seeds) ที่ปกคลุมด้วยหน้าตัดคริสตัลที่มีการเรียงตัวของอะตอมเงินแบบ Ag{111} ที่มีความทนทานต่อการกัดกร่อนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นโครงสร้างพื้นฐานที่จะโตเป็นอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น โดยมีสมการของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ดังนี้

H_2O_2 as an oxidizing agent:

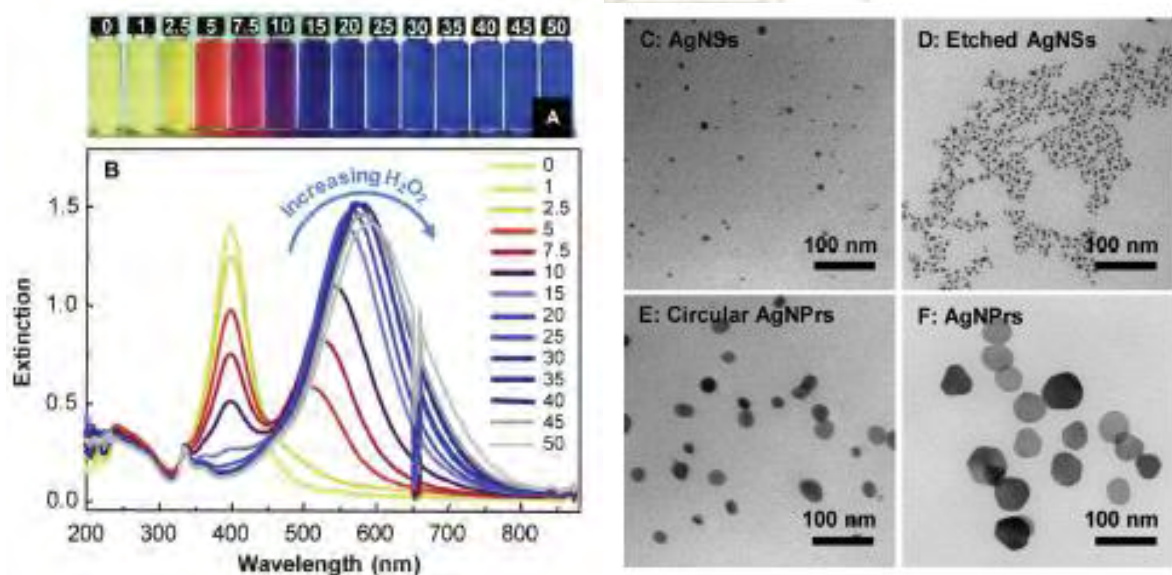


ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม (pH 8-10) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์อย่างอ่อนได้เช่นกัน ดังนั้น ซิลเวอร์ไอออนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจะถูกรีดิวซ์กลายเป็นอะตอมของซิลเวอร์ ภายใต้ Kinetic Controlled Growth Condition โดยมีสมการของปฏิกิริยารีดักชันของซิลเวอร์ไอออนเมื่อมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ ดังนี้

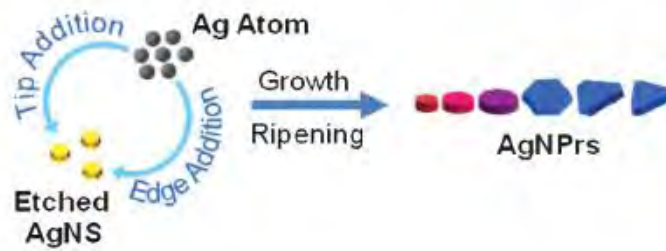
H_2O_2 as a reducing agent:



หลังจากปฏิกิริยารีดักชัน อะตอมของซิลเวอร์ที่เกิดขึ้นจะเกิด Epitaxial Re-Adsorption ลงบนผลึกที่มีรูปร่างเป็นแผ่น (Plate-Like Seed) และพัฒนาเป็นซิลเวอร์นาโนปริซึมในที่สุด สังเกตได้จากสีของคอลลอยด์ที่เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดง สีส้ม สีชมพู สีม่วง สีนํ้าเงิน และสีฟ้า ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมีความชัดเจน และสามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า นอกจากนั้นยังสามารถนำสารละลายดังกล่าวไปศึกษาสมบัติเชิงแสงที่ขึ้นรูปร่างของอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะเงินได้ด้วยเทคนิค UV-visible Absorption Spectrophotometry (ดูรูปที่ 2.3) จากรูปที่ 2.3 พบว่า สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถเหนี่ยวนำการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของซิลเวอร์นาโนได้ โดยสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงสีของคอลลอยด์จากสีเหลืองไปเป็น ส้ม แดง ม่วง นํ้าเงิน และฟ้า ตามลำดับ พร้อมกับการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของซิลเวอร์นาโนสัมพันธ์โดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของซิลเวอร์นาโนจากทรงกลมไปสู่นาโนปริซึมเมื่อปรับเงื่อนไขของการทดลองให้เหมาะสม (ดูรูปที่ 2.4) จะสามารถควบคุมสมบัติเชิงแสงของซิลเวอร์นาโนปริซึมได้ตลอดช่วง UV-visible ไปจนถึง Near Infrared [2]



รูปที่ 2.3 (A) การเปลี่ยนแปลงของสีจากสีเหลืองเป็นสีแดง-ชมพู-ม่วง-น้ำเงิน-ฟ้า เมื่ออนุภาคเปลี่ยนรูปร่างจากทรงกลมเป็นแผ่นบางขนาดเล็ก และขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ โดยการเปลี่ยนสีของคอลลอยด์สอดคล้องกับ (B) Surface Plasmon Resonance Spectrum ที่แสดงตำแหน่งการดูดกลืนสูงสุดเพิ่มขึ้นจาก 400 นาโนเมตร เป็น 650 นาโนเมตร และ (C-F) รูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนยืนยันได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micrograph, TEM) ของซิลเวอร์นาโนเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน R ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ag}$) ต่างๆ



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนรูปร่างของซิลเวอร์นาโนทรงกลมไปเป็นซิลเวอร์นาโนปริซึม

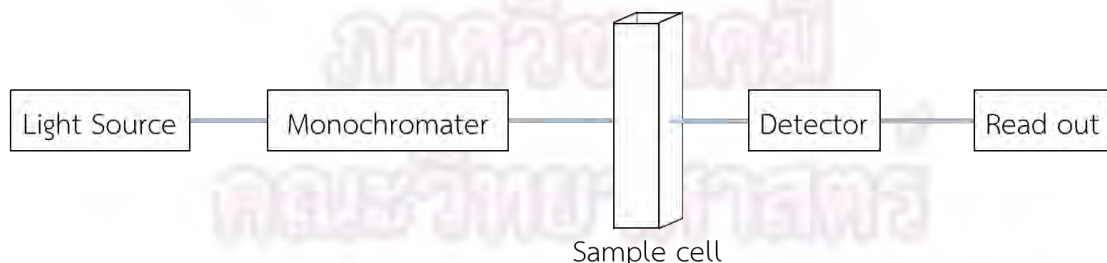
2.4 เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy: UV-VIS)

เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี เป็นวิธีที่ใช้วิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพวิเคราะห์ สามารถวิเคราะห์สารทั้งที่มีสีและไม่มีสี ซึ่งได้รับความนิยมสูงเนื่องจากให้ความเที่ยง ความแม่นยำ และความรวดเร็วในการตรวจวัด

หลักการของเทคนิคนี้คือ วัดการดูดกลืนแสงที่หายไปเมื่อผ่านสารตัวอย่างโดยแสงที่ให้ป็นลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกันไปผ่านสารละลายตัวอย่างที่บรรจุอยู่ในวัตถุใสที่ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตรวจวัดแล้วทะลุออกไป เช่น ควอตซ์ หรือ พลาสติก เป็นต้น โดยสเปกตรัมที่หายไปจะเรียกว่าสเปกตรัมดูดกลืน (Absorption spectrum) ซึ่งสารแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงแตกต่างกันขึ้นกับโครงสร้างสารที่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้ในโครงสร้างต้องมีวงแหวนมาติก หรือมีจำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ซึ่งสารที่มีโครงสร้างต่างกัน ระดับพลังงานภายในโมเลกุลก็จะต่างกัน ทำให้การดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน และส่งผลทำให้เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่มีความแตกต่างกันด้วย [7]

องค์ประกอบที่สำคัญต่างๆ ของเครื่อง UV-Vis แบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก คือ

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source) ประกอบด้วย Deuterium lamp และ Tungsten lamp
2. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) ใช้แยกแสงให้ได้ความยาวคลื่นที่ต้องการ
3. ดีเทคเตอร์ (Detector)
4. เครื่องประมวลผลและอ่านผล (Data system and read-out units) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง UV-Vis Spectroscopy

ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารละลายจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย ตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ดังสมการ

$$A = \epsilon bc = -\log P / P_0$$

โดย A = แอ็บซอร์พแชนซ์ (absorbance)

ϵ = โมลาร์แอ็บซอร์ปติวิตี (molar absorptivity) มีหน่วยเป็น (ลิตร/โมล/เซนติเมตร)

b = ความกว้างของเซลล์มีหน่วยเป็น (เซนติเมตร)

c = ความเข้มข้นของสารละลายมีหน่วยเป็น (โมลต่อลิตร)

โดยค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) นั้นเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลายซึ่งสามารถติดตามปริมาณของอนุภาคเงินระดับนาโนได้ โดยถ้ามีปริมาณของอนุภาคเงินระดับนาโนมากในสารละลายจะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงมากขึ้น

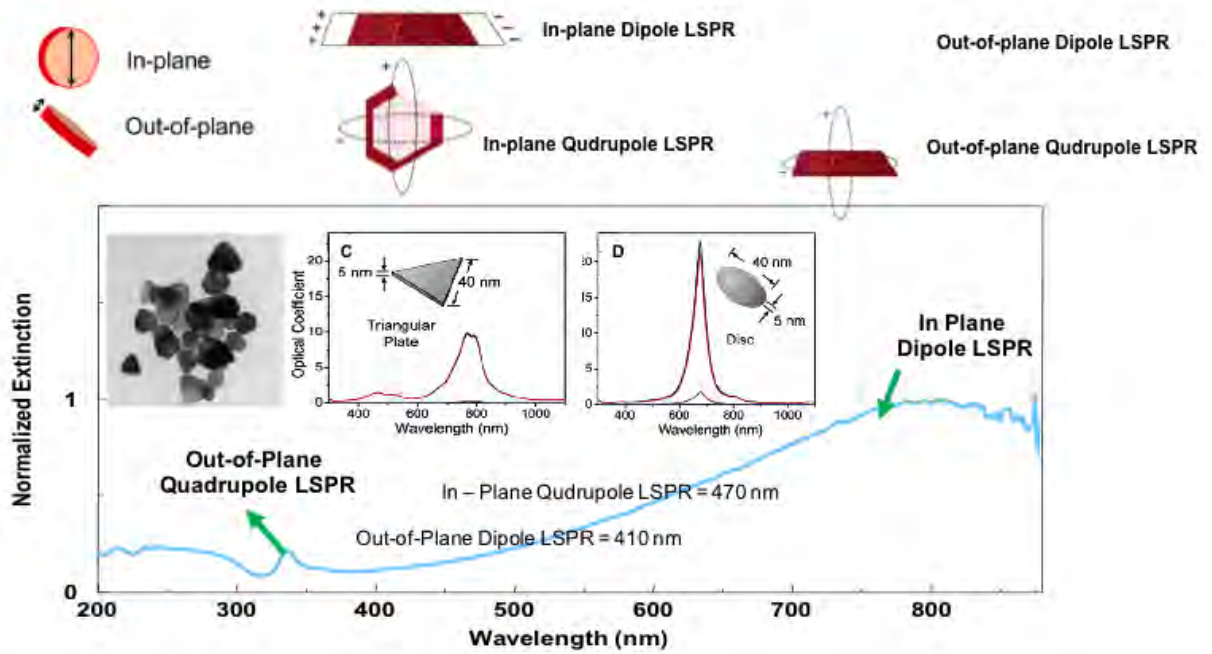
เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลแอ็บซอร์พชันสเปกโทรสโกปีสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์รูปร่างของซิลเวอร์นาโนได้ เมื่อรูปร่างของซิลเวอร์นาโนมีลักษณะเป็นแผ่นจะเกิดการดูดกลืนแสง เกิด LSPR ขึ้น 2 แบบ คือ

1. Out-of-plane quadrupole LSPR สังเกตได้จากเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่บริเวณ 300 นาโนเมตร ค่า LSPR นี้จะแสดงถึง Aspect ratio (อัตราส่วนของความหนาต่อความกว้างของแผ่นซิลเวอร์นาโน)

2. In-plane dipole LSPR สังเกตได้จากเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่บริเวณ 500 นาโนเมตร แสดงถึงความกว้างของแผ่นซิลเวอร์นาโน

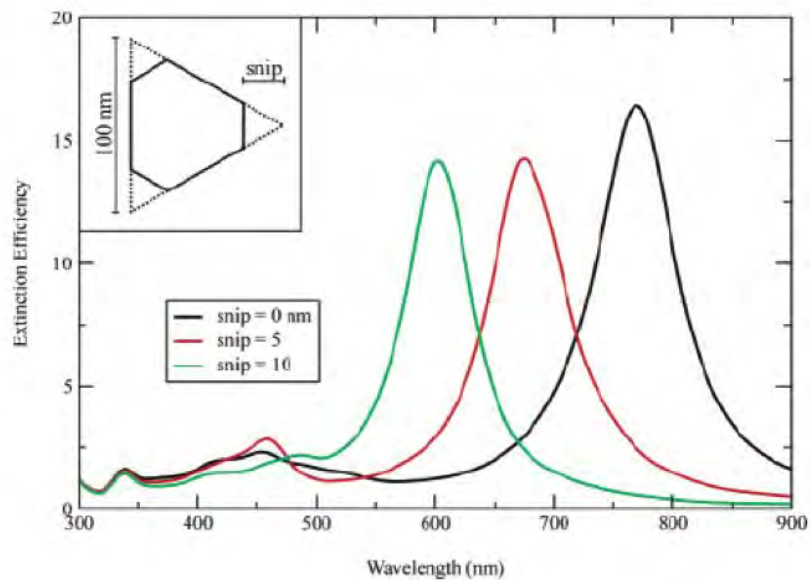
และถ้าหากรูปร่างของซิลเวอร์นาโนมีขอบและมุมชัดเจนจะพบ Out-of-plane dipole LSPR และ In-plane quadrupole LSPR สังเกตได้จากเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่บริเวณ 400 นาโนเมตร ในทางตรงกันข้ามหากรูปร่างของซิลเวอร์นาโนไม่มีขอบและมุมชัดเจนหรือเป็นทรงกลม Out-of-plane dipole LSPR และ In-plane quadrupole LSPR ก็จะไม่ปรากฏขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.6

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.6 Surface Plasmon Resonance Spectrum ที่แสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสง และรูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นที่ได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micrograph, TEM) [8]

นอกจากนี้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโตรสโกปีสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ขนาดของซิลเวอร์นาโนได้ โดยสังเกตจากตำแหน่งของ In-plane dipole LSPR ถ้าขนาดของซิลเวอร์นาโนมีขนาดใหญ่ขึ้น ตำแหน่งของ In-plane dipole LSPR จะปรากฏที่ความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงที่มากขึ้น (Red-shift) แต่ถ้าขนาดของซิลเวอร์นาโนมีขนาดเล็กลง ตำแหน่งของ In-plane dipole LSPR จะปรากฏที่ความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงที่น้อยลง (Blue-shift) ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เส้นสเปกตรัมที่ตำแหน่งของ In-plane dipole LSPR เปลี่ยนแปลงแบบ Blue-Shift เมื่อขนาดของอนุภาคซิลเวอร์นาโนเล็กลง [9]

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

สารเคมี

1. ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3)
2. สารละลายแป้ง 2% w/w
3. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4)
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) 30% w/w
5. ไตรโซเดียมซิเตรต ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, TSC)
6. กลูโคส (Glucose)
7. กลูโคสออกซิเดส (Glucose Oxidase, GOx)

อุปกรณ์

1. เครื่อง UV-Vis Spectroscopy
2. เครื่อง IR Spectroscopy
3. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
4. กล้องดิจิทัล ยี่ห้อ Fuji รุ่น XA-2

3.2 การศึกษาเพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนปริซึม

3.2.1 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนปริซึม

3.2.1.1 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลม

เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 3.71 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยใช้ตัวทำละลายเป็นสารละลายแป้ง 2% w/w จากนั้นทำการฉีดสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ความเข้มข้น 5.76 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสมดังกล่าวอย่างช้า ๆ จนสารละลายทั้งสองผสมกัน จะได้สารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลืองเข้ม จากนั้นนำไปให้ความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์และเป็นการกำจัดสารโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่มากเกินไป ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วปรับปริมาตรรวมให้เป็น 1 ลิตร ได้เป็นสารละลายของอนุภาคซิลเวอร์นาโนความเข้มข้น 1000 ppm

3.2.1.2 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น

นำสารละลายซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลมสีเหลืองที่เป็นทรงกลมจากขั้นตอนที่ 3.2.1.1 ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร มาเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 % w/w ปริมาตร 0.158 มิลลิลิตร อย่างช้า ๆ ด้วยอัตราเร็ว 10.09 มิลลิลิตรต่อนาที กวนสารละลายให้ผสมกันอย่างสม่ำเสมอตลอดเวลาขณะกำลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สีของสารละลายจะเริ่มเปลี่ยนเป็นสีแดง ได้เป็นซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น นำสารละลายดังกล่าวไปทดสอบเอกลักษณ์โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

3.2.2 การสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนพริซึมที่ถูกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต

ซึ่งไตรโซเดียมซิเตรตน้ำหนัก 0.021 กรัม ผสมกับสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงแบบแผ่น ความเข้มข้น 50 ppm ปริมาตร 75 mL คิดเป็นสัดส่วนโดยโมลระหว่างไตรโซเดียมซิเตรตต่อซิลเวอร์นาโนเท่ากับ 2:1 ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ จากนั้นนำไปเซนทริฟิวจ์เพื่อล้างซิเตรตที่เหลือด้วยน้ำ DI เป็นจำนวน 2 ครั้ง นำสารละลายซิลเวอร์นาโนพริซึมสีแดงที่ถูกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรตไปศึกษาเอกลักษณ์ด้วยวิธีอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

3.2.3 การออกแบบเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นเตรียมได้จากสารละลายซิลเวอร์นาโนผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนทรงกลมที่มีสีเหลือง (Yellow-AgNPs) สารละลายซิลเวอร์นาโนพริซึมสีแดง (Red-AgNPs) สารละลายซิลเวอร์นาโนพริซึมสีแดงที่ถูกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต (Red-AgNPs with citrate) และสารละลายซิลเวอร์นาโนในเตรตด้วยสัดส่วนต่าง ๆ ที่ได้รับไว้ในต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1 จากนั้นนำเซ็นเซอร์ในแต่ละระบบไปตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 15 mM โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยบันทึกค่าการดูดกลืนแสงทุกๆ 5 นาที เป็นเวลาทั้งสิ้น 60 นาที รวมทั้งถ่ายรูปลักษณ์ของสารละลายที่เวลา 0 นาที และ 60 นาที ด้วยกล้องดิจิทัล ยี่ห้อ Fuji รุ่น XA-2 เพื่อคัดกรองระบบของเซ็นเซอร์ที่เหมาะสมในการเป็นตัวตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อไป

ตารางที่ 3.1 การเตรียมระบบสารละลายผสมเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้นของสารแต่ละตัวจะแสดงใน ()

ระบบ	สารละลายผสม			
	Yellow-AgNPs	Red-AgNPs	Red-AgNPs with citrate	AgNO ₃
A	-	✓ (40 ppm)	-	-
B	-	✓ (40 ppm)	-	✓
C	-	-	✓ (40 ppm)	-
D	-	-	✓ (40 ppm)	✓
E	✓ (40 ppm)	✓ (40 ppm)	-	-
F	✓ (40 ppm)	✓ (40 ppm)	-	✓
G	✓ (40 ppm)	-	✓ (40 ppm)	-
H	✓ (40 ppm)	-	✓ (40 ppm)	✓

หมายเหตุ : ✓ คือ ใส่ลงในสารละลายผสม และ - คือ ไม่ใส่ลงในสารละลายผสม

3.2.4 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

3.2.4.1 การเตรียมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5% w/w

นำสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% w/w ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้วขนาด 10 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำ DI ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เขย่าแล้วเก็บในที่ที่บดแสง

3.2.4.2 การตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

นำเซ็นเซอร์ในระบบที่เลือกได้จากขั้นตอนที่ 3.2.3 บรรจุลงในคิวเวตจำนวน 8 คิวเวต แล้วเติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5% ที่เตรียมไว้ลงในคิวเวตในปริมาตรต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2 เพื่อปรับความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้ได้ตามต้องการ จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เวลา 5 นาที รวมทั้งถ่ายรูปลักษณ์ของสารละลายที่เวลา 0 นาที และ 10 นาที ด้วยกล้องดิจิทัล ยี่ห้อ Fuji รุ่น XA-2 บันทึกผลและทำการทดลองซ้ำจำนวน 3 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ยและความแปรปรวนของข้อมูลที่ได้

ตารางที่ 3.2 การเตรียมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

คิวเวตที่	ความเข้มข้น H ₂ O ₂ ที่ต้องการ (mM)	ปริมาตรรวม (mL)	ปริมาตร 5% H ₂ O ₂ (μL)
1	0.00	2.00	0.00
2	0.10	2.00	0.12
3	0.30	2.00	0.37
4	0.50	2.00	0.61
5	0.70	2.00	0.86
6	1.00	2.00	1.23
7	3.00	2.00	3.68
8	5.00	2.00	6.13

3.3 การประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคส

3.3.1 การเตรียมสารละลายกลูโคส

ชั่งกลูโคสหนัก 0.0360 กรัม ละลายในน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร บรรจุลงหลอดพลาสติกขนาด 15 มิลลิลิตร เขย่าจนสารละลายหมด จะได้สารละลายกลูโคสความเข้มข้น 20.0 โมลาร์

3.3.2 การเตรียมสารละลายเอนไซม์กลูโคสออกซิเดส

ชั่งเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสหนัก 0.0050 กรัม ละลายในน้ำ MilliQ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร บรรจุลงหลอดพลาสติกขนาด 15 มิลลิลิตร เขย่าจนสารละลายหมด จะได้สารละลายเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสความเข้มข้น 26 ยูนิต์ต่อมิลลิลิตร

3.3.3 การประยุกต์ใช้เซ็นเซอร์จากสารละลายซิลเวอร์นาโนเป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคส

นำเซ็นเซอร์ที่คัดเลือกจากขั้นตอนที่ 3.2.3 ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในคิวเวตขนาด 3 มิลลิลิตร จากนั้นใส่สารละลายกลูโคส และสารละลายเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสตามปริมาณดังตารางที่ 3.3 ทิ้งไว้ 5 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี รวมทั้งบันทึกภาพสีของสารละลาย ด้วยกล้องดิจิทัล ยี่ห้อ Fuji รุ่น XA-2

ตารางที่ 3.3 แสดงการเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการตรวจวัดปริมาณกลูโคส

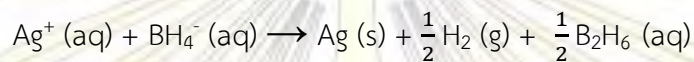
ทดลองที่	ความเข้มข้นของกลูโคสที่ต้องการ (mM)	ปริมาตรสารละลายกลูโคส (μL)	ปริมาตรสารละลายกลูโคสออกซิเดส (μL)	ปริมาตรน้ำ DI (μL)
1	0.00	0.00	0.00	1000.00
2	10.00	1000.00	0.00	0.00
3	0.00	0.00	50.00	950.00
4	10.00	1000.00	50.00	0.00
5	5.00	500.00	50.00	500.00
6	1.00	100.00	50.00	100.00

บทที่ 4

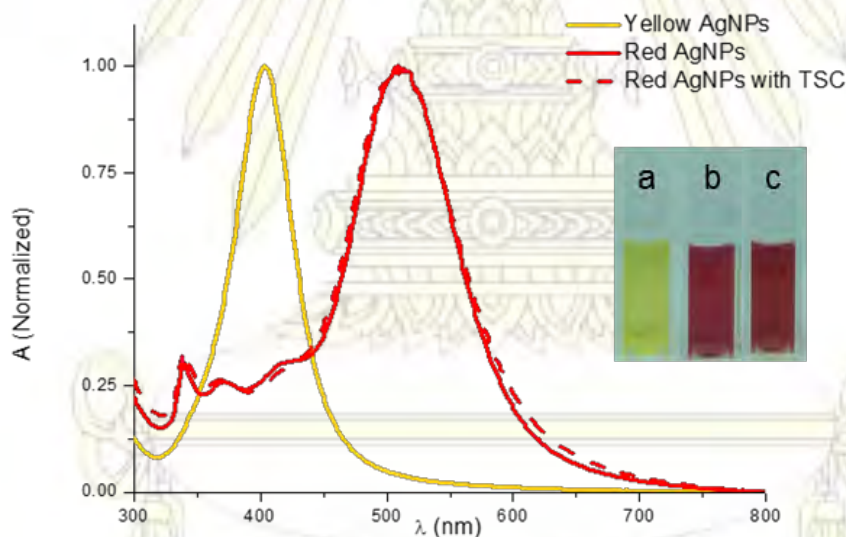
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.7 การสังเคราะห์สารละลายซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลมและแบบแผ่น

การสังเคราะห์สารละลายซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลมนั้นสามารถเตรียมได้ผ่านปฏิกิริยารีดักชันระหว่างสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตและสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (ตัวรีดิวซ์) โดยมีแป้งเป็นตัวช่วยเพิ่มความเสถียร (stabilizer) ดังสมการ



จากการทดลองพบว่าเมื่อผสมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต จะเกิดฟองแก๊สไฮโดรเจนขึ้นทันที และสารละลายจะเริ่มเปลี่ยนจากสารละลายใส ไม่มีสี เป็นสารละลายสีเหลือง เมื่อนำสารละลายไปตรวจด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของซิลเวอร์นาโนแบบทรงกลม



รูปที่ 4.1 เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลืองที่มีทรงกลม (—) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่มีลักษณะเป็นแผ่น (—) และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรตที่มีลักษณะเป็นแผ่น (---) พร้อมกับสีของสารละลาย (a) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลืองที่มีทรงกลม Yellow AgNPs (b) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่มีลักษณะเป็นแผ่น Red-AgNPs และ (c) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรตที่มีลักษณะเป็นแผ่น Red-AgNPs with TSC

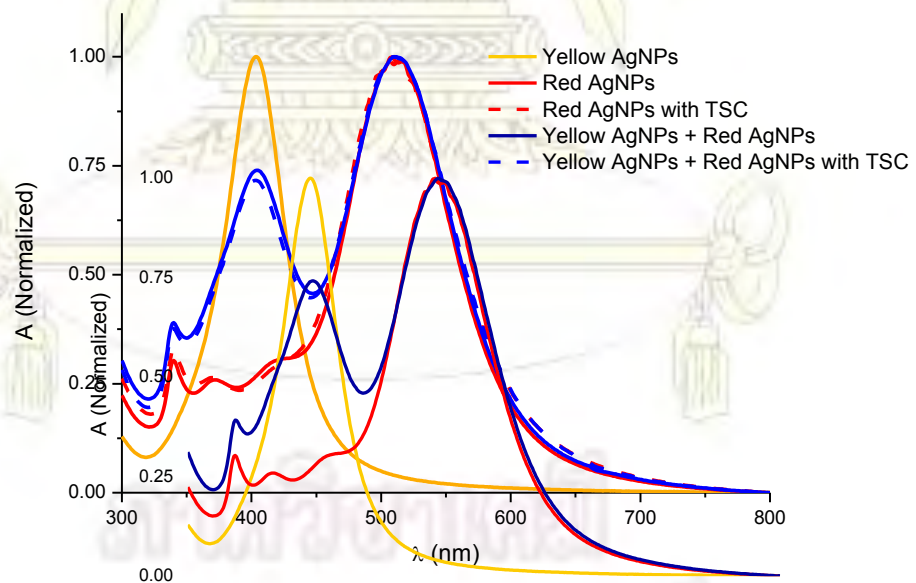
จากนั้นทำการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวช่วยในการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (shape converting agent) เมื่อใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปในสารละลายซิลเวอร์นาโนทรงกลมที่มีสีเหลือง พบว่าสีของสารละลายจะเริ่มเปลี่ยนเป็นสีแดง แสดงถึงว่าซิลเวอร์นาโนทรงกลมได้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปเป็นแบบแผ่นแล้ว เมื่อนำสารละลายของซิลเวอร์นาโนสีแดงแบบแผ่นตรวจเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่ามีช่วงการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงของซิล

เวอร์นาโนทรงกลมสี่เหลี่ยม โดยปรากฏช่วงการดูดกลืนแสงชัดเจนอยู่ 2 ช่วง คือ ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร และที่ช่วง 520 นาโนเมตร แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงมิติของอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมที่มี 0 มิติ เป็นซิลเวอร์นาโนสี่เหลี่ยมแบนที่มี 2 มิติ (ความกว้างและความหนา) โดยการดูดกลืนแสงที่ช่วงความยาวคลื่น 350 นาโนเมตรเป็นลักษณะเฉพาะของปรากฏการณ์ out-of-plane quadrupole surface plasmon resonance ซึ่งจะสัมพันธ์กับอัตราส่วนระหว่างความกว้างต่อความหนาของอนุภาคซิลเวอร์นาโน ในขณะที่การดูดกลืนแสงในช่วง 520 นาโนเมตรเป็น in-plane dipole surface plasmon resonance สัมพันธ์กับความกว้างของอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแบน

อย่างไรก็ตามเมื่อใส่ไตรโซเดียมซิเตรตลงไปเพื่อให้โมเลกุลของซิเตรตไปปกคลุมพื้นผิวของซิลเวอร์นาโนสี่เหลี่ยมแบน แล้วนำไปตรวจค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของซิลเวอร์นาโนแบบแบนที่ไม่มีซิเตรตกับที่มีซิเตรต ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงถึงว่าโมเลกุลซิเตรตเพียงแต่เข้าไปปกคลุมอนุภาคซิลเวอร์นาโน โดยไม่ได้ทำให้ขนาดและรูปร่างอนุภาคซิลเวอร์นาโนเปลี่ยนแปลงไป

4.8 ความเสถียรของสารละลายซิลเวอร์นาโน

หลังจากสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนสี่เหลี่ยมแบนทั้งที่ถูกปกคลุมและไม่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต จากนั้นนำไปผสมกับสารละลายซิลเวอร์นาโนสี่เหลี่ยมที่เป็นทรงกลมเพื่อศึกษาอันตรกิริยาของอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมและแบน โดยผสมแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเพื่อดูความเสถียรของสารละลายผสมระหว่างซิลเวอร์นาโนทรงกลมและซิลเวอร์นาโนแบนที่ไม่มีโมเลกุลซิเตรตปกคลุมพื้นผิว

จากสเปกตรัมพบว่าแม้จะมีการผสมกันของสารละลายอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมกับสารละลายอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบนนั้น ค่าการดูดกลืนแสงเฉพาะของอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมและอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบนนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะเห็นค่าการดูดกลืนแสงที่ช่วงความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ของสารละลายซิล

เวอร์นาโนสีเหลืองทรงกลม และช่วงการดูดกลืนแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของซิลเวอร์สีแดงที่แบบแผ่นทั้งที่ปกคลุมและไม่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรตที่ 350 และ 500 นาโนเมตร นั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปแม้จะทิ้งสารละลายผสมไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงถึงความมีเสถียรภาพของอนุภาคซิลเวอร์นาโน โดยจะไม่เกิดอันตรกิริยาต่อกันแม้ว่าจะเกิดการผสมกันระหว่างซิลเวอร์นาโนสีเหลืองที่มีทรงกลมและซิลเวอร์นาโนสีแดงที่แบบแผ่น

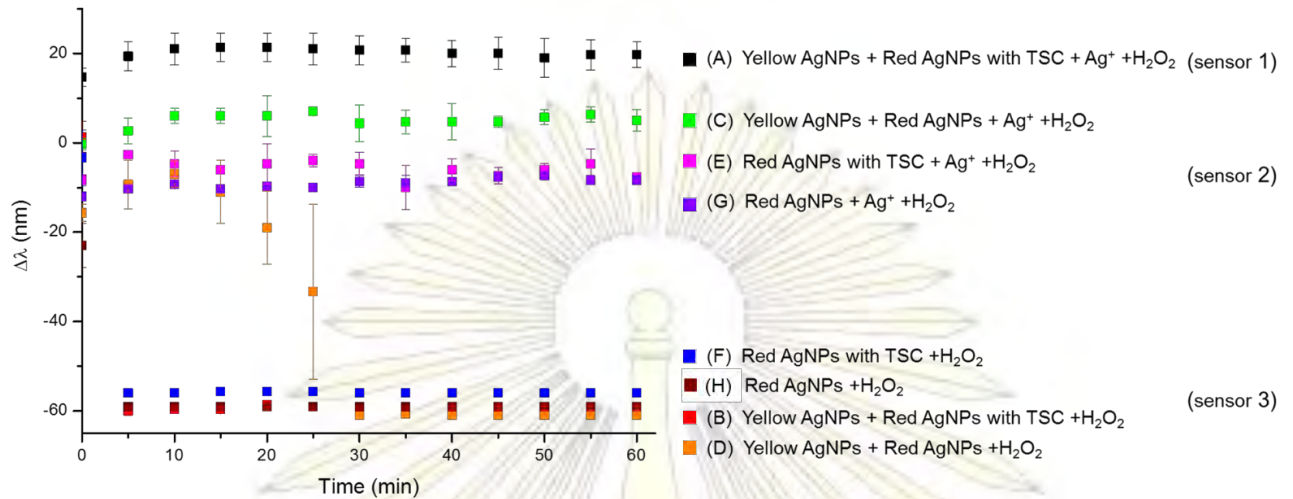
4.9 การพัฒนาเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้อนุภาคซิลเวอร์นาโน

การทดลองนี้มุ่งเน้นในการพัฒนาและสร้างระบบที่เหมาะสมจากการผสมกันระหว่างซิลเวอร์นาโนหลายๆรูปแบบโดยมีเป้าประสงค์ในการใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเซ็นเซอร์ที่พัฒนาขึ้นนั้นมีทั้งหมด 8 ระบบ (ระบบ A-H) โดยมีสัดส่วนของสารละลายผสมอ้างอิงจากตารางที่ 3.1 ได้แก่

- A สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ในเตรต
- B สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต
- C สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ในเตรต
- D สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง
- E สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ในเตรต
- F สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต
- G สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ในเตรต
- H สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง

จากนั้นทำการใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 15 มิลลิโมลาร์ ลงไปในเซ็นเซอร์ A-H แล้วนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีโดยดูจากช่วงการดูดกลืนแสงของ in-plane dipole surface plasmon resonance (ที่ 520 นาโนเมตร) ที่เปลี่ยนแปลงไป ($\Delta\lambda$) โดยคำนวณจาก $\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i$ โดย λ_i และ λ_f คือความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ก่อนและหลังจากผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ

ทำการบันทึกค่าความยาวคลื่นทุกๆ 5 นาที เป็นเวลาทั้งสิ้น 60 นาที จะได้การเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงเทียบกับเวลาดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปของเซ็นเซอร์ทั้ง 8 ระบบ เทียบกับเวลาหลังจากทำปฏิกิริยากับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 15 มิลลิโมลาร์

จากผลการทดลองข้อมูลค่า $\Delta\lambda$ พบว่าสามารถแบ่งกลุ่มของเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดได้ทั้งหมด 3 กลุ่ม คือ

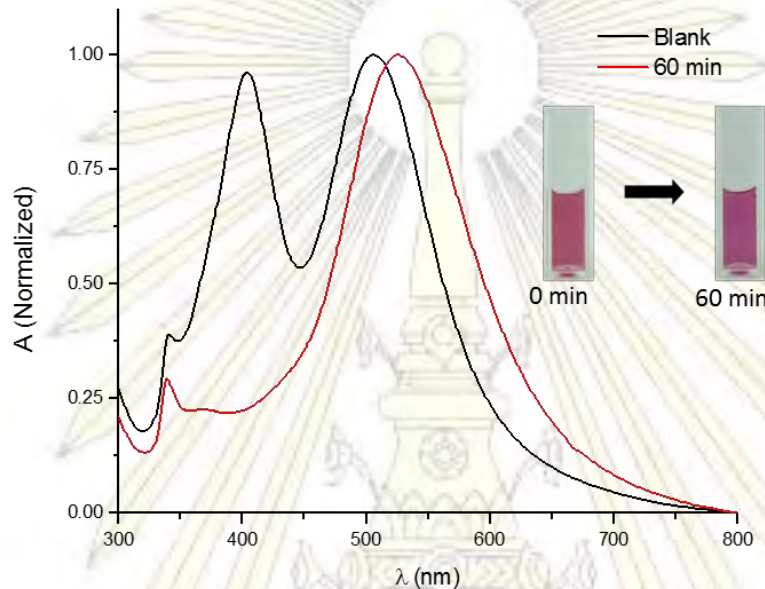
กลุ่มที่ 1 มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงไปในช่วงความยาวคลื่นที่สูงกว่า (Red-shift) หรือ $\Delta\lambda > 0$ ได้แก่ เซ็นเซอร์ A

กลุ่มที่ 2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสง หรือ $\Delta\lambda \approx 0$ ได้แก่ เซ็นเซอร์ C E และ G

กลุ่มที่ 3 มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงไปในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำลง (Blue-shift) หรือ $\Delta\lambda < 0$ ได้แก่ เซ็นเซอร์ B D F และ H

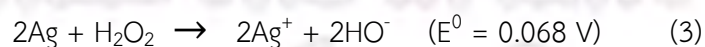
โดยจะทำการอภิปรายกลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ตามกลุ่มได้ดังนี้

เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 1 กลุ่มที่มีการเปลี่ยนแปลงค่า $\Delta\lambda > 0$ ได้แก่ เซ็นเซอร์ A ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต เมื่อทำเปรียบเทียบสเปกตรัมของสารละลายและสีของสารละลายผสมก่อนและหลังใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที ได้ดังรูปที่ 4.4

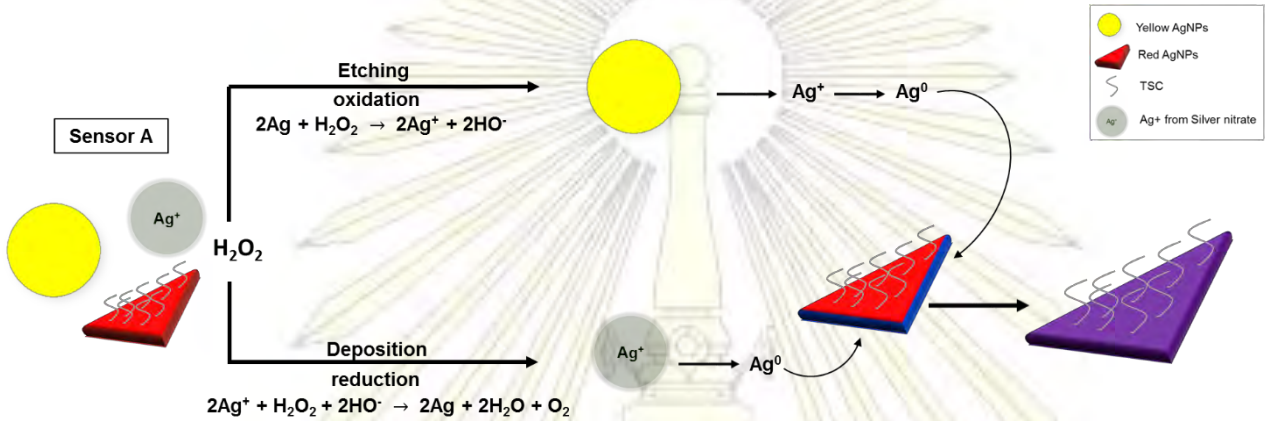


รูปที่ 4.4 เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสีของสารละลายของเซ็นเซอร์ A ก่อนและหลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าหลังจากผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมนี้หายไปจากระบบสังเกตได้จากไม่มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 nm พร้อมทั้งมีการเปลี่ยนแปลงแบบ Red-shift ($\Delta\lambda > 0$) ที่ช่วงความยาว 520 นาโนเมตร แสดงถึงการเพิ่มขนาดหรือการโต (growth) ของแผ่นซิลเวอร์นาโน การทำให้ซิลเวอร์นาโนมีขนาดใหญ่ขึ้นจำเป็นต้องอาศัยหลายปัจจัย โดยปัจจัยแรกคือการจำกัดผิวหน้าที่จะเกิดการโตของซิลเวอร์นาโน จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใส่ ไตรโซเดียมซิเตรตลงในสารละลายซิลเวอร์ จะทำให้เกิดการจับตัวของโมเลกุลซิเตรตกับผิวหน้า {111} (บริเวณหน้าของแผ่น) ของซิลเวอร์นาโน ซึ่งจะทำให้เกิดการโตของซิลเวอร์นาโนได้เพียงผิวหน้า {100} (บริเวณขอบหรือส่วนหนาของแผ่น) เท่านั้น^[10] อีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้เกิดการโตของซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นคือแหล่งกำเนิด Ag^+ โดยใช้สารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลืองซึ่งมีทรงกลมเป็นแหล่งกำเนิด Ag^+ ซึ่งได้มาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังสมการ(1), (2) และ (3)



และเนื่องจากด้วยเซ็นเซอร์ A ประกอบด้วยซิลเวอร์นาโนทรงกลมและปริมาณของ Ag^+ อิสระจากสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ทำให้เกิดการรีดิวซ์เป็นอะตอมของซิลเวอร์เติมเฉพาะที่บริเวณขอบของซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นจึงทำให้ขนาดแผ่นของซิลเวอร์นาโนนั้นใหญ่ขึ้น จากผลการทดลองจึงได้เสนอกระบวนการที่เกิดขึ้นของเซ็นเซอร์ A หลังจากผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.5



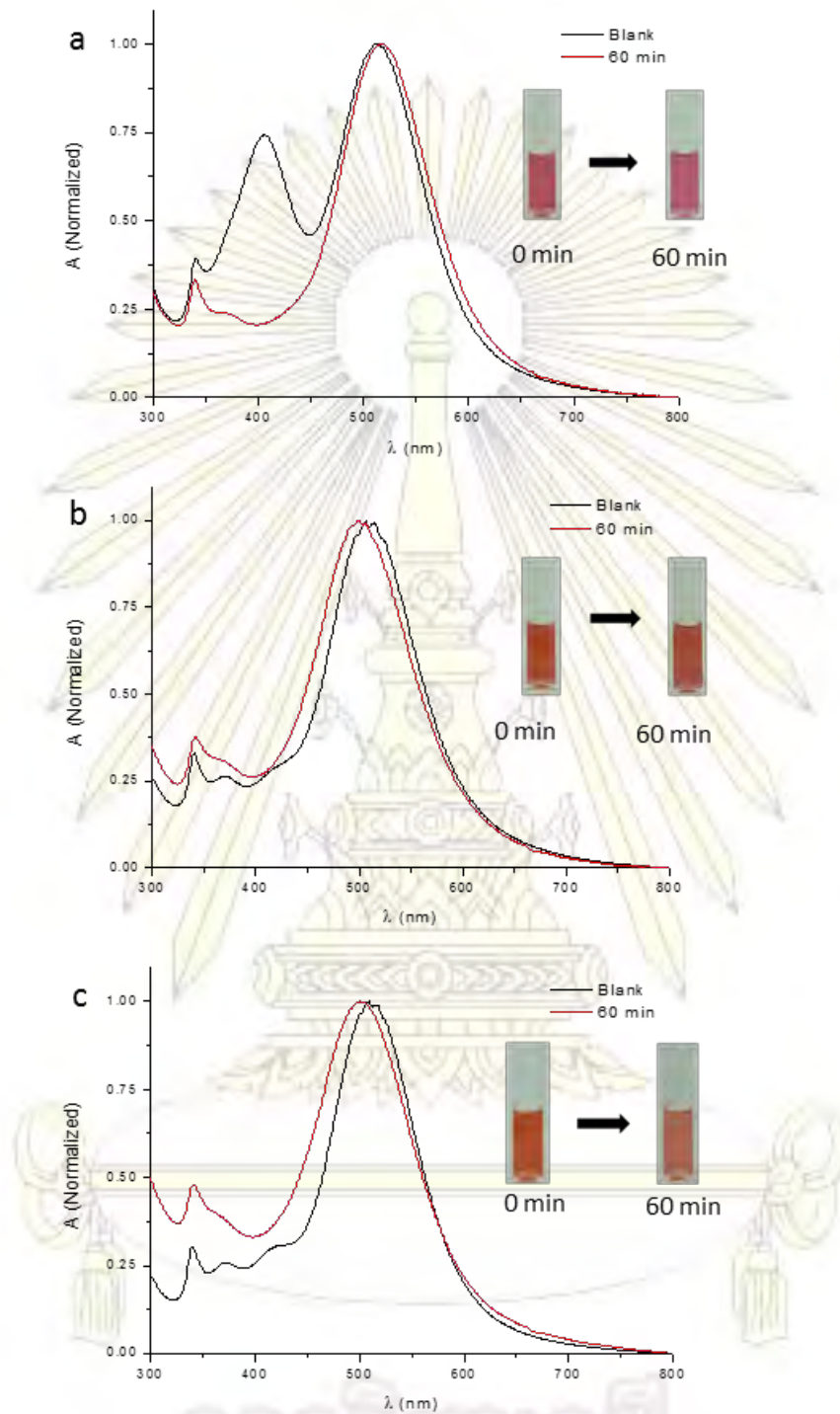
รูปที่ 4.5 แบบจำลองกระบวนการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนในเซ็นเซอร์ A เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ในช่วงแรกนั้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ให้เกิดการสลายตัวของซิลเวอร์นาโนสีเหลืองซึ่งมีทรงกลมกลายเป็น Ag^+ ในขณะเดียวกันไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก็จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์เพื่อรีดิวซ์ Ag^+ กลายเป็นอะตอมของซิลเวอร์ (Ag^0) เข้าไปเกาะที่บริเวณขอบของซิลเวอร์นาโนสีแดงที่มีลักษณะเป็นแผ่นเท่านั้น โดยไม่สามารถไปเกาะที่บริเวณหน้าของแผ่นซิลเวอร์นาโนได้เนื่องจากมีโมเลกุลของซิเตรตปกคลุมไว้อยู่ ซึ่งกระบวนการนี้จะดำเนินต่อไป จนไม่เหลือปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระบบ

เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 2 กลุ่มที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสง หรือ $\Delta\lambda \approx 0$ ได้แก่

1. เซ็นเซอร์ C ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
2. เซ็นเซอร์ E ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
3. เซ็นเซอร์ G ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต

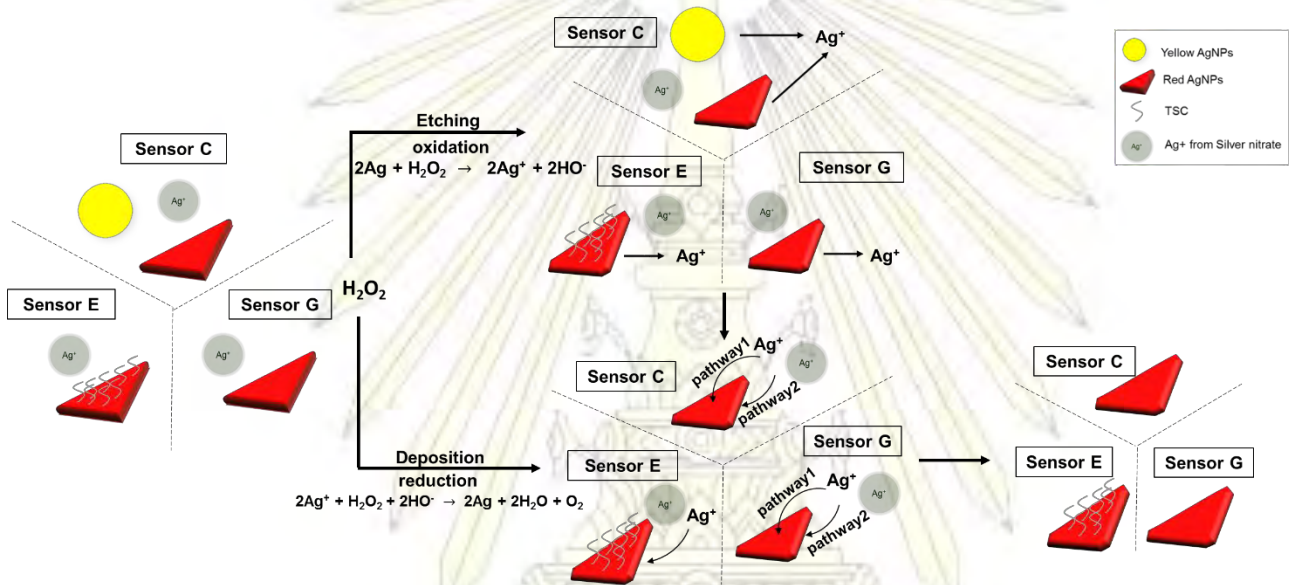
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสีของสารละลายของ (a) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง สารละลายซิลเวอร์ในเตรต (b) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต สารละลายซิลเวอร์ในเตรต และ (c) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ในเตรต ก่อนและหลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 2 นั้นจะมีสัดส่วนของ Ag^+ อยู่ในระบบ เมื่อสังเกตจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงเพียงเล็กน้อยในช่วงความยาวคลื่นที่เป็น in-plane dipole surface plasmon resonance (ที่ 520 นาโนเมตร) ในขณะที่เซ็นเซอร์ C นั้นอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมถูกกักด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนหายไปจากระบบเนื่องจากไม่พบค่าการดูดกลืนแสงที่ 400 นาโนเมตร เหลืออยู่หลังจากผสมไฮโดรเจน

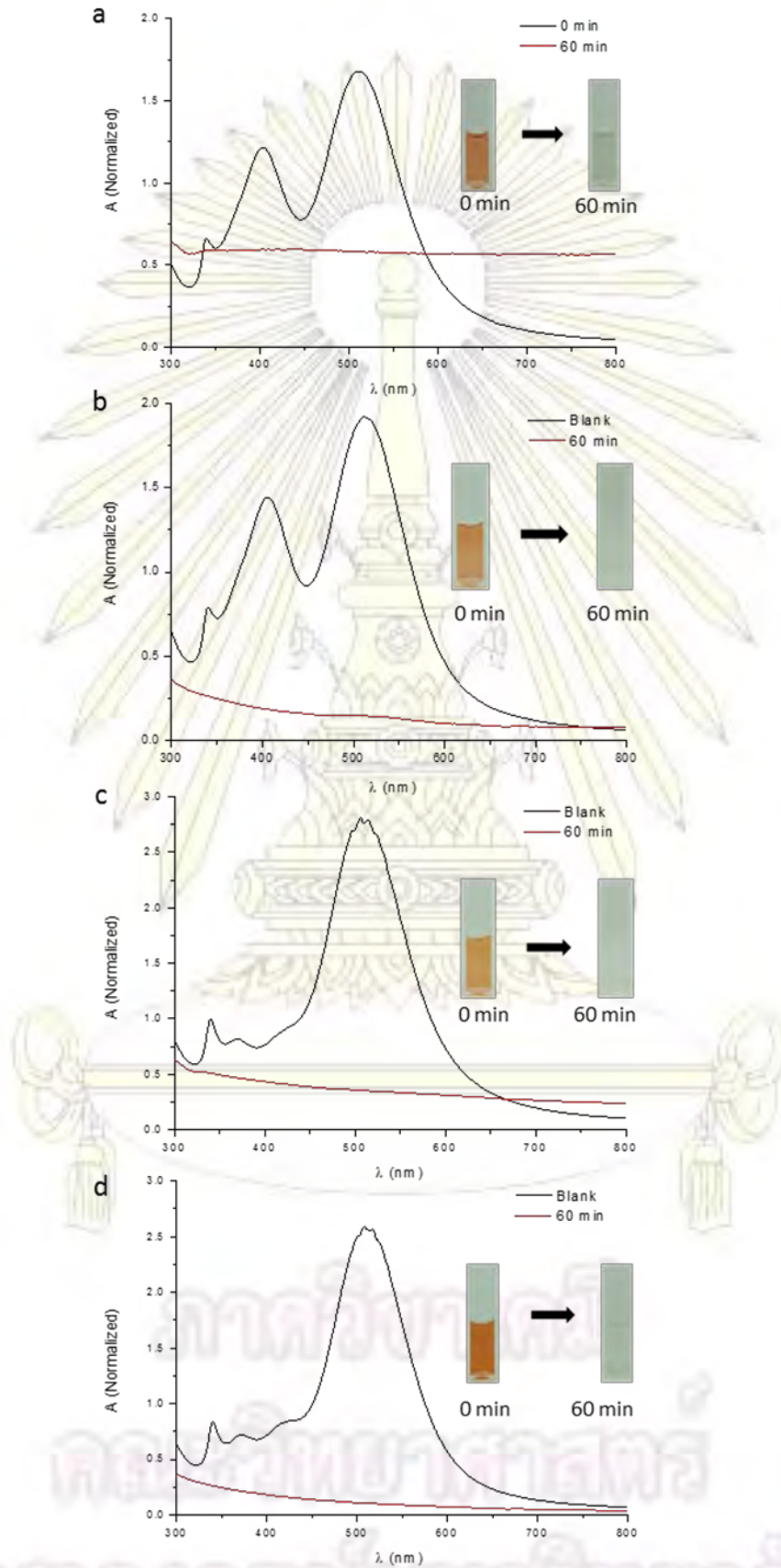
เปอร์ออกไซด์ แต่ก็ไม่พบการโตของแผ่นของซิลเวอร์นาโน เนื่องจากซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นไม่ได้ถูกปกคลุมด้วยซิเตรต ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการโตขึ้นในส่วนของขอบและผิวหน้าของแผ่น ทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงขนาดของแผ่นได้อย่างชัดเจน สำหรับเซ็นเซอร์ E และ G นั้นไม่มีส่วนผสมของอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลมซึ่งทำหน้าที่ถูกออกซิไดซ์เป็น Ag^+ ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำให้ในระบบของเซ็นเซอร์ E และ G นั้นมีปริมาณ Ag^+ ไม่เพียงพอสำหรับการโตของอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่น จากผลการทดลองจึงได้เสนอกระบวนการที่เกิดขึ้นของเซ็นเซอร์กลุ่มที่ 2 (เซ็นเซอร์ C E และ G) หลังจากผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 แบบจำลองของการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนกลุ่มที่ 2 (เซ็นเซอร์ C E และ G) เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

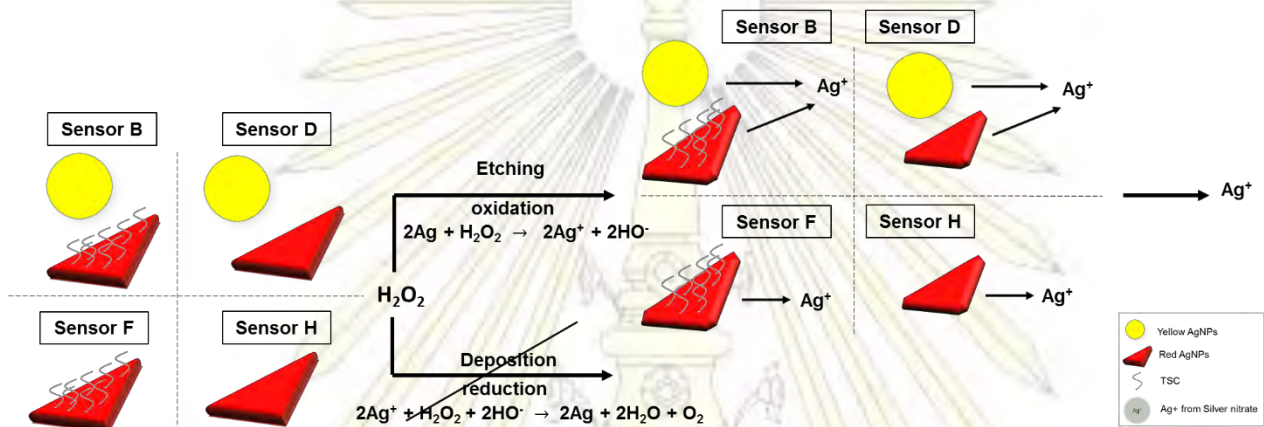
เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 3 กลุ่มที่มีมีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงไปในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำลง (Blue-shift) หรือ $\Delta\lambda < 0$ ได้แก่

1. เซ็นเซอร์ B ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต
2. เซ็นเซอร์ D ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง
3. เซ็นเซอร์ F ซึ่งเป็นสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง
4. เซ็นเซอร์ H ซึ่งเป็นสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต



รูปที่ 4.8 เส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสีของสารละลายของ (a) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง ที่ปกคลุมด้วยซิเตรต, (b) สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง , (c) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง, (d) สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยซิเตรต ก่อนและหลังเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากรูปที่ 4.8 ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของอนุภาคซิลเวอร์นาโนทรงกลม (ที่ 400 นาโนเมตร) out-of-plane quadrupole surface plasmon resonance (ที่ 320 นาโนเมตร) และ in-plane dipole surface plasmon resonance (ที่ 520 นาโนเมตร) ในทุกเซ็นเซอร์นั้นหายไป แสดงถึงการสลายตัว (Decomposition) ของซิลเวอร์นาโนทรงกลมและแบบแผ่น จากผลการทดลองจึงได้เสนอกระบวนการที่เกิดขึ้นของเซ็นเซอร์กลุ่มที่ 3 (เซ็นเซอร์ B D F และ H) หลังจากผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แบบจำลองของการเปลี่ยนแปลงของซิลเวอร์นาโนกลุ่มที่ 3 (เซ็นเซอร์ B D F และ H) เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากกระบวนการของเซ็นเซอร์ในกลุ่มที่ 3 นั้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ให้เกิดการสลายตัวของซิลเวอร์นาโนทั้งแบบทรงกลมและแบบแผ่น แต่เนื่องจากปริมาณซิลเวอร์ไอออนที่มีอยู่ในระบบไม่เพียงพอจึงทำให้อัตราเร็วในการรีดิวซ์นั้นช้ากว่าการสลายตัวมาก จึงไม่เกิดการโตของอนุภาคซิลเวอร์นาโน แต่เห็นเพียงการสลายตัวของซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นและทรงกลมกลายเป็น Ag⁺ จนมีขนาดเล็กลงหรือสลายตัวจนหมดไปในที่สุด

จากการวิเคราะห์เซ็นเซอร์ที่สร้างขึ้นทั้ง 8 ระบบนั้น คณะผู้วิจัยได้เลือกเซ็นเซอร์ A (อยู่ในกลุ่มที่ 1) ที่ประกอบไปด้วยสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยซิเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต เป็นระบบที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทดลองในขั้นต่อไป ซึ่งเซ็นเซอร์ที่สร้างจากระบบนี้จะเป็นเพียงระบบเดียวที่เกิดการโตของแผ่นซิลเวอร์นาโนเมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.10 การพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอริเมตริก

จากการทดลองในขั้นที่แล้วพบว่าเซ็นเซอร์ที่สร้างจากระบบ A (ประกอบไปด้วยสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยซีเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต) มีความเหมาะสมและความจำเพาะกับการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของช่วงความยาวคลื่นในส่วนที่เป็น in-plane dipole surface plasmon resonance ($\Delta\lambda > 0$) และเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงแล้วนั้นก็ส่งผลโดยตรงต่อสีของสารละลายที่เปลี่ยนไปด้วย เพื่อให้ง่ายและเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้นอกห้องปฏิบัติการ ผู้วิจัยจึงพัฒนาวิธีการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยอาศัยสีของสารละลายแทนการใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

เพื่อเป็นการพัฒนาให้ง่ายต่อการประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวันจึงได้มีศึกษาระบบโดยดูการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย ซึ่งระบบถูกเตรียมเช่นเดียวกันกับขั้นตอนที่แล้ว (ขั้นตอนที่ 4.3) เป็นระบบ A-H ได้แก่

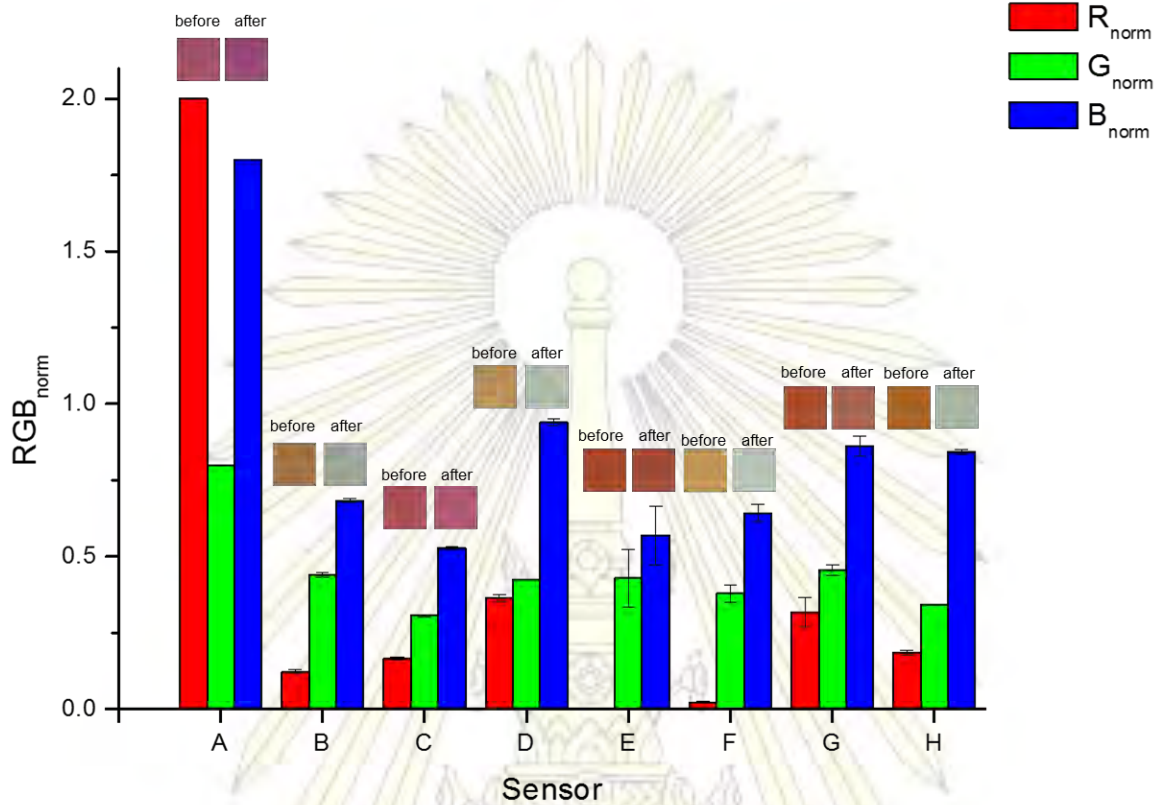
- A สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซีเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
- B สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงที่ปกคลุมด้วยโมเลกุลซีเตรต
- C สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
- D สารละลายผสมระหว่างสารละลายซิลเวอร์นาโนสีเหลือง และสารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง
- E สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงปกคลุมด้วยโมเลกุลซีเตรต และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
- F สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดงปกคลุมด้วยโมเลกุลซีเตรต
- G สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
- H สารละลายผสมระหว่าง สารละลายซิลเวอร์นาโนสีแดง

โดยทุกระบบจะทำการใส่สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มข้น 15 มิลลิโมลาร์ แล้วถ่ายรูปสารละลายแล้วนำรูปถ่ายที่เวลา 0 นาที และ 60 นาทีหลังจากใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เลือกช่วงกึ่งกลางคิวเวต ทำให้มีขนาด 30×30 พิกเซล แล้วนำไปแปรผลเป็นค่า RGB (Red-Green-Blue) ด้วยโปรแกรม Adobe Photoshop แล้วนำไปคำนวณวิเคราะห์ค่า RGB โดยใช้สูตรดังนี้

$$R \text{ norm} = \left| \frac{R}{R + B + G} \right|$$

$$B \text{ norm} = \left| \frac{B}{R + B + G} \right|$$

$$G \text{ norm} = \left| \frac{G}{R + B + G} \right|$$

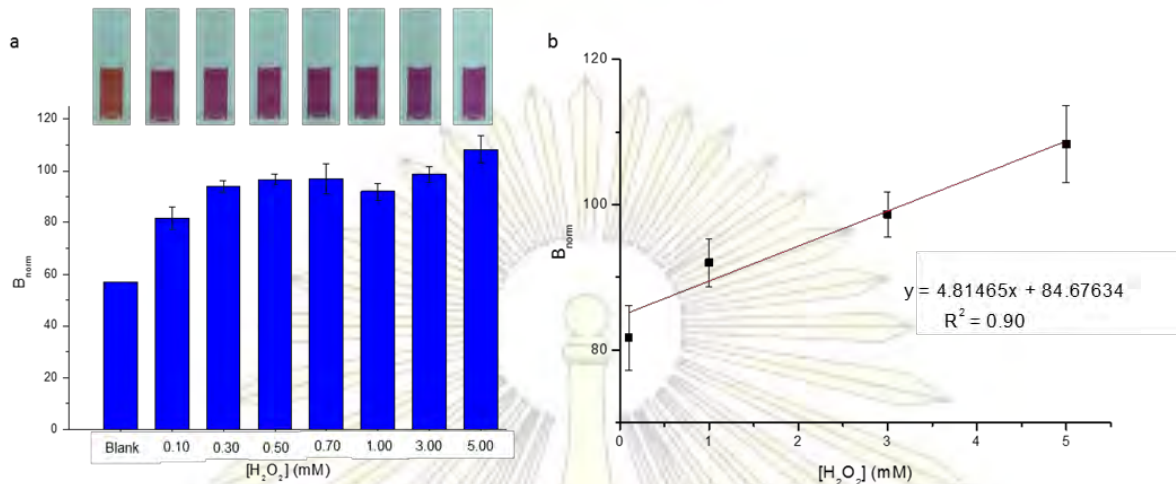


รูปที่ 4.10 ค่า RGB ที่ได้ของเซ็นเซอร์ในระบบต่าง ๆ เมื่อใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าค่า RGB ที่ได้ของเซ็นเซอร์ A – H นั้น จะสังเกตได้ว่าเซ็นเซอร์ A มีการเปลี่ยนแปลงของสีแดงและสีน้ำเงินชัดเจนกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซ็นเซอร์อื่น ซึ่งผลที่ได้นั้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงช่วงความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงโดยถ้าอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นมีการโตขึ้นจะทำให้เกิด Red-shift (ไปในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น) ซึ่งจะแสดงออกในรูปของสัดส่วนสีน้ำเงินที่มีมากขึ้น

4.5 การวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอร์เมตริก

จากขั้นตอนที่ 4.4 พบว่าเซ็นเซอร์ A มีการเปลี่ยนแปลงของสีน้ำเงินที่ชัดเจนกว่าระบบอื่นๆ จึงนำเซ็นเซอร์ A มาทดสอบเพื่อใช้ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เชิงปริมาณ โดยทำการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ (0.10 mM, 0.30 mM, 0.50 mM, 0.70 mM, 1.00 mM, 3.00 mM และ 5.00 mM) จากนั้นถ่ายรูปสารละลายหลังจากเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นเวลา 5 นาที เลือกภาพสารละลายที่มีขนาด 30×30 พิกเซล และแปลงเป็นค่า RGB ด้วยโปรแกรม Adobe Photoshop เลือกเฉพาะค่าสีน้ำเงิน (B) มาพล็อตเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้ผลดังรูปที่ 4.11



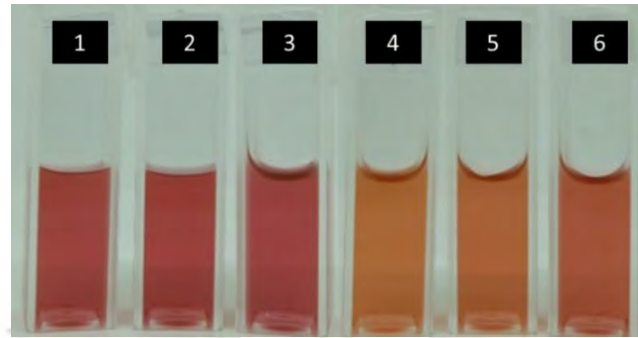
รูปที่ 4.11 (A) ค่า B_{norm} ที่เวลา 5 นาที และสีของเซ็นเซอร์ที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต่างกัน (B) สมการเส้นตรงของค่า B_{norm} ที่เวลา 5 นาทีของเซ็นเซอร์ที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ต่างกัน

จากรูปที่ 4.11 จะเห็นว่าค่าแสดงสัดส่วนสีน้ำเงินของเซ็นเซอร์ A หลังจากทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูง โดยเมื่อคำนวณสมการเส้นตรงระหว่างค่าสีน้ำเงินและความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้เป็น $y = 4.81x + 84.67$ โดยที่ค่า y เป็นค่า B_{norm} และ x เป็นค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สมการเส้นตรงนี้มีค่า R^2 เท่ากับ 0.90 และมีค่า Limit of detection (LOD) เท่ากับ 2.14 มิลลิโมลาร์

4.6 การประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคส

สารชีวโมเลกุลนั้นเมื่อทำปฏิกิริยากับเอนไซม์ออกซิเดสจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังนั้นถ้าหากสามารถตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยานี้ ก็จะสามารถหาปริมาณของสารชีวโมเลกุลนั้นได้ ทางผู้วิจัยได้ทดลองนำเซ็นเซอร์ A มาทดสอบเป็นตัวตรวจวัดปริมาณกลูโคสด้วยการนำสารละลายกลูโคสมาทำปฏิกิริยากับกลูโคสออกซิเดสที่อยู่ในสารละลายผสมของซิลเวอร์นาโนนี้ โดยแบ่งการทดสอบเป็น 6 การทดลอง ได้แก่

- | | |
|---------------|---|
| การทดลองที่ 1 | คือ เซ็นเซอร์ A ผสมกับน้ำ DI |
| การทดลองที่ 2 | คือ เซ็นเซอร์ A ทดสอบกับสารละลายกลูโคส |
| การทดลองที่ 3 | คือ เซ็นเซอร์ A ทดสอบกับสารละลายกลูโคสออกซิเดส |
| การทดลองที่ 4 | คือ เซ็นเซอร์ A ทดสอบกับสารละลายกลูโคสออกซิเดส และสารละลายกลูโคสเข้มข้น 10.0 mM |
| การทดลองที่ 5 | คือ เซ็นเซอร์ A ทดสอบกับสารละลายกลูโคสออกซิเดส และสารละลายกลูโคสเข้มข้น 5.0 mM |
| การทดลองที่ 6 | คือ เซ็นเซอร์ A ทดสอบกับสารละลายกลูโคสออกซิเดส และสารละลายกลูโคสเข้มข้น 1.0 mM |



รูปที่ 4.12 สีของเซ็นเซอร์ A หลังจากทำปฏิกิริยากับกลูโคสและเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสเป็นเวลา 5 นาที

หลังจากผสมสารละลายข้างต้นในแต่ละการทดลองแล้วทิ้งไว้ 5 นาที พบว่าสีของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลงไปแต่เปลี่ยนไปในทิศทางตรงข้ามกับการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในข้อที่ 4.3 โดยสีของเซ็นเซอร์ A เปลี่ยนจากสีแดงกลายเป็นสีเหลืองอมส้ม (รูปที่ 4.12) แสดงถึงการสลายตัวของซิลเวอร์นาโน ซึ่งเป็นผลมาจากการทำปฏิกิริยาของกลูโคสและเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสซึ่งใช้เวลานาน จึงทำให้เกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกมาสู่ระบบอย่างช้าๆ ทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นแสดงสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์เท่านั้น ซึ่งจะไปกัด ซิลเวอร์นาโนทรงกลมและแบบแผ่นให้กลายเป็น Ag^+ ซึ่ง Ag^+ ที่เกิดขึ้นนี้จะไม่ถูกรีดิวซ์กลับมาเป็นซิลเวอร์อะตอม เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีไม่เพียงพอต่อการเพิ่มขนาดของซิลเวอร์นาโนได้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนทรงกลมจากปฏิกิริยารีดักชันโดยมีไซเตียมโบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์และมีแป้งเป็นตัวช่วยเสถียร ซึ่งมีช่วงการดูดกลืนแสงที่ 400 นาโนเมตร จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนรูปร่างและขนาดให้เป็นแบบแผ่นโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวช่วยเปลี่ยนรูปร่าง (shape converting agent) ซึ่งอนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นจะมีช่วงการดูดกลืนแสง 2 ช่วงคือ out-of-plane quadrupole LSPR ที่ 350 นาโนเมตร และ in-plane dipole LSPR ที่ 520 นาโนเมตร มีความเข้มข้นสูงถึง 400 ppm ซึ่งซิลเวอร์นาโนที่สังเคราะห์ได้มีเสถียรภาพสูงและไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงพื้นผิวซิลเวอร์นาโนแบบแผ่นด้วยซิเตรต

เพื่อบ่งชี้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผู้วิจัยได้ออกแบบเซ็นเซอร์จากซิลเวอร์นาโนที่สังเคราะห์ได้ด้วยกัน 8 ระบบ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือ เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 1 ซึ่งประกอบไปด้วยซิลเวอร์นาโนที่มีทรงกลม ซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต และซิลเวอร์ไอออน เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะเกิดการโตของซิลเวอร์นาโน ซึ่งสังเกตได้จากสีของสารละลายและการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปทางด้าน Red-shift เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 2 ซึ่งประกอบไปด้วย ซิลเวอร์นาโนที่มีทรงกลม ซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่น และซิลเวอร์ไอออน เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ รูปร่างและขนาดของซิลเวอร์นาโนจะไม่เปลี่ยนแปลง จึงทำให้สีและการดูดกลืนแสงของสารละลายไม่เปลี่ยนไป และเซ็นเซอร์กลุ่มที่ 3 ซึ่งประกอบไปด้วย ซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่น และซิลเวอร์นาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลซิเตรต เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้รูปร่างและขนาดของซิลเวอร์นาโนเล็กลง สังเกตได้จากสารละลายใส และไม่พบการดูดกลืนแสงในเซ็นเซอร์กลุ่มนี้

เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 1 ถูกเลือกมาใช้ในการตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางคัลเลอริเมตริก พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าสีน้ำเงินกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นเส้นตรงโดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.90 มีค่า Limit of detection เท่ากับ 2.14 มิลลิโมลาร์ นอกจากนี้เซ็นเซอร์กลุ่มที่ 1 นี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดปริมาณน้ำตาลกลูโคสโดยการวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับเอนไซม์กลูโคสออกซิเดส พบว่าเซ็นเซอร์ดังกล่าวยังไม่สามารถตรวจวัดปริมาณกลูโคสได้ ต้องได้รับการพัฒนาต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] Wongravee, K.; Parnklang, T.; Pienpinijtham, P.; Lertvachirapaiboon, C.; Ozaki, Y.; Thammacharoen, C.; Ekgasit, S. Chemometric Analysis of Spectroscopic Data on Shape Evolution of Silver Nanoparticles Included by Hydrogen Peroxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4183-4198.
- [2] Parnklang, T.; Lertvachirapaiboon, C.; Pienpinijtham, P.; Wongravee, K.; Thammacharoen, C.; Ekgasit, S. H₂O₂-Triggered Shape Transformation of Silver Nanospheres to Nanoprisms with Controllable Longitudinal LSPR Wavelengths. *RSC Advances* **2013**, *3*, 12886–12894.
- [3] Tang, B.; Xu, S.; An, J.; Zhao, B.; Xu, W.; Lombardi, J. Kinetic Effects of Halide Ions on The Morphological Evolution of Silver Nanoplates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10286-10292.
- [4] Xia, Y.; Ye, J.; Tan, K.; Wang, J.; Yang, G. Colorimetric Visualization of Glucose at the Submicromole Level in Serum by a Homogenous Silver Nanoprism-Glucose Oxidase System. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 6241-6247.
- [5] Nitinaivinij, K.; Parnklang, T.; Thammacharoen, C.; Ekgasit, S.; Wongravee, K. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide by Morphological Decomposition of Silver Nanoprisms Coupled with Chromaticity analysis. *Anal. Methods.* **2014**, *6*, 9816-9824.
- [6] Oldenburg, J. S. 2013. Silver Nanoparticles: Properties and Applications [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>. (สืบค้นเมื่อ 22 มีนาคม พ.ศ. 2559)
- [7] ดลยา บัวอูย; นฤมล ชัชวาลย์. การสังเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างสารประกอบแคลเซียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีโพรงสำหรับการใช้เป็นวัสดุกักเก็บสาร. [โครงการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต]. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: 2556.
- [8] Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, CA.; Kelly, KL.; Schatz, GC.; Zheng, JG. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science.* **2001**, *294*, 1901-1903.
- [9] Isabel, P.; Luis, ML. Colloidal Silver Nanoplates. State of The Art and Future Challenges. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1724–1737.
- [10] Zhang, Q.; Li, N.; Goebel, J.; Lu, Z.; Yin, Y. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent?. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18931-18939.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวณพรพรช พฤทธิอานันต์ เกิดเมื่อวันที่ 23 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดพระนครศรีอยุธยา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายสายสามัญ แผนการเรียนการสอนวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนเตรียมอุดมศึกษา กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจากจบการศึกษาปริญญาตรี บ้านเลขที่ 1801/6 ม.ฤติมาศ ถ.สุขุมวิท ต.เทพารักษ์ อ.เมือง จ.สมุทรปราการ 10270



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย