

# <sub>โครงการ</sub> การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	ผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีต่อการตรวจวัดด้วย
	เทคนิคเซอร์เฟซเอ็นฮานซ์รามานสแกตเทอริง
	Effect of particle size of micro/nanoplastics on
	surface-enhanced Raman scattering detection

ชื่อนิสิต	นางสาววรวีร์ จันทปัชโชติ	เลขประจำตัว	6033087823
ภาควิชา	เคมี		
ปีการศึกษา	2563		

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีต่อการตรวจวัดด้วย เทคนิคเซอร์เฟซเอ็นฮานซ์รามานสแกตเทอริง

Effect of particle size of micro/nanoplastics on surface-enhanced Raman scattering detection

โดย นางสาววรวีร์ จันทปัชโชติ

รายงานนี้เป็นสวนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563 ้โครงการ ผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีต่อการตรวจวัดด้วยเทคนิคเซอร์เฟซเอ็นฮานซ์รา มานสแกตเทอริง

โดย นางสาววรวีร์ จันทปัชโชติ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- 1. รองศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ อิ่มยิ้ม
- 2. ศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

EJand .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม) อาจารย์ที่ปรึกษา

2015

(รองศาสตรจารย์ ดร.วรวีร์ โฮเว่น) หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่.2.7..เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564

ประธานกรรมการ

กรรมการ อาจารย์ที่ปรึกษา ชื่อโครงการผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีต่อการตรวจวัดด้วย<br/>เทคนิคเซอร์เฟซเอ็นฮานซ์รามานสแกตเทอริงชื่อนิสิตในโครงการนางสาววรวีร์ จันทปัชโชติเลขประจำตัว 6033087823ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม<br/>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

#### บทคัดย่อ

ไมโคร/นาโนพลาสติกคือชิ้นพลาสติกที่สามารถถูกย่อยสลายให้เป็นพลาสติกที่มีขนาดเล็กจนกลายเป็น ้สิ่งตกค้างอยู่ในธรรมชาติ และส่งผลต่อวัฏจักรต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้นักวิทยาศาสตร์จำนวนมากจึง ทำการศึกษา และตรวจวัดปริมาณของไมโคร/นาโนพลาสติกที่อาจปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภคด้วย เทคนิคต่าง ๆ โดยในแต่ละเทคนิคมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกได้ในระดับขนาดอนุภาค ที่แตกต่างกัน ซึ่งหนึ่งในเทคนิคที่สามารถทำการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีขนาดเล็กถึงไมโครเมตรคือ เทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการตรวจวัดและวิเคราะห์ผลของขนาดของ ้อนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกทั้งหมด 5 ขนาดได้แก่ 0.1, 0.3, 0.6, 0.8 และ 1.1 ไมโครเมตร ด้วยเทคนิค เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยเซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์จาก silver nanoparticles เพื่อเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามาน และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ silver nanoparticles ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี จากนั้นนำ silver nanoparticles มาผสมกับตัวอย่างคอลลอยด์ของพอ ลิสไตรีนแล้วปล่อยให้แห้ง จึงนำไปบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ โดยในการวิเคราะห์ผลจะ น้ำค่าอัตราส่วนความสูงพืคที่บริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> (จาก ring breathing mode ของพอลิสไตรีน) และ 1057 cm<sup>-1</sup> (จาก C-C deformation ของ silver nanoparticles) มาใช้ในการบ่งชี้ถึงปริมาณของคอลลอยด์พอ ลิสไตรีน จากผลการทดลองพบว่าคอลลอยด์พอลิสไตรีนที่ความเข้มข้น 0.1% สามารถตรวจวัดขนาด 1.1 µm ้ได้มากที่สุด และคอลลอยด์พอลิสไตรีนที่มีขนาดแตกต่างกัน ส่งผลต่อการตรวจวัดความเข้มข้นต่ำที่สุดที่ ตรวจวัดได้ของคอลลอยด์พอลิสไตรีน

คำสำคัญ : ไมโครพลาสติก, นาโนพลาสติก, พอลิสไตรีน, เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง, ขนาดอนุภาค อนุภาคนาโนเมตรของโลหะเงิน

- Project Title Effect of particle size of micro/nanoplastics on surface-enhanced Raman scattering detection.
- Student Name Miss Worawee Chanthapatchot Student ID 6033087823
- Advisor Name Mr. Prompong Pienpinijtham, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

#### Abstract

Micro/nanoplastics are small pieces plastics which can digest. They will be residues in natural and affect to environmental cycling. For this reason, many researchers have studied and determined a micro/nanoplastics that may contaminate in foods and beverages using several techniques. Each technique has different efficiency for determination micro/nanoplastics in micrometer. In this research, the effect of particle size of the micro/nanoplastics (including 0.1, 0.3, 0.6, 0.8 and 1.1 µm) was determined and analysed by surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection. SERS is a technique used to enhanced Raman signals using SERS surface plasmon resonance of silver nanoparticles (AgNPs) and it was characterized by UV-visible spectroscopy. The samples were prepared by mixing AgNPs colloid with polystyrene colloid, and then they were dried. After that, the samples were measured by Raman microscope. Raman intensity ratios of peaks at 1002 cm<sup>-1</sup> (from ring breathing mode of polystyrene) and 1057 cm<sup>-1</sup> (from C-C deformation of silver nanoparticles) were used for analysis quantity of polystyrene colloid. The results showed that, the 1.1 µm polystyrene colloid was significantly detected at 0.1% polystyrene colloid. Moreover, different particle size of polystyrene colloid has an effect on the detection limit of polystyrene colloid detection.

Keywords : microplastics, nanoplastics, polystyrene, surface-enhanced Raman scattering, size particle, silver nanoparticles

#### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีต่อการตรวจวัดด้วยเทคนิคเซอร์เฟซ เอ็นฮานซ์รามานสแกตเทอริง ได้ทำการทดลอง ศึกษา วิเคราะห์ผล และจัดทำรายงานฉบับนี้ขึ้นมาเพื่อให้เกิด ประโยชน์ต่อผู้อ่านหรือผู้ที่ต้องการทำการวิจัยนี้ต่อไป ซึ่งในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์จากบุคคล หลาย ๆ ท่าน จึงทำให้งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการนี้ ที่ให้ความกรุณาเอื้อเฟื้อสถานที่และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย คอยให้ความรู้ คำแนะนำต่าง ๆ ตลอดการ ดำเนินงาน อีกทั้งยังคอยตรวจทาน และ คอยชี้แนะแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ อย่างเต็มที่ และใส่ใจ ตั้งแต่เริ่มต้น งานวิจัยจนเสร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณอาจารย์และพี่ ๆ ทุกท่านใน Sensor Research Unit (SRU) โดยเฉพาะพี่บุญภพ ไชย ศรีขวัญ (พี่บอย) ที่คอยสอนการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ให้คำแนะนำ คำปรึกษา และช่วยรับฟังปัญหาตลอด งานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ให้ความรู้ ทั้งทางทฤษฎี รวมทั้งประสบการณ์ต่าง ๆ ในการทำปฏิบัติการทางเคมี อันเป็นพื้นฐานสำคัญ และมีประโยชยน์ อย่างยิ่งต่อตัวผู้วิจัย ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณความช่วยเหลือ คำปรึกษา และกำลังใจจากครอบครัว เพื่อน ๆ ภาควิชาเคมีรุ่นที่ 86 รุ่นพี่ภาควิชาเคมีรุ่นที่ 85 และ บุคคลอื่น ๆ ที่ไม่ได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ทำให้ผู้วิจัยสามารถ ฟันผ่าอุปสรรคต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจนงานวิจัยเสร็จสมบูรณ์ด้วยดี

วรวีร์ จันทปัชโชติ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	
กิตติกรรมประกาศ	ຈ
สารบัญ	ລ
สารบัญรูป	ଖ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
1.4.1 ไมโคร/นาโนพลาสติก	3
1.4.2 รามานสเปกโตรสโคปี	3
1.4.3 เซอร์เฟซเอ็นฮานซ์รามานสแกตเทอริง	6
1.4.4 ปรากฏการณ์วงแหวนกาแฟ (coffee-ring)	8
1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
บทที่ 2 การทดลอง	10
2.1 รายการเครื่องมือ อุปกรณ์	10
2.2 รายการสารเคมี	10
2.3 วิธีการทดลอง	10
2.3.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะที่เป็นซับสเตรต	10
2.3.1.1 การสังเคราะห์ silver nanoparticles	10
2.3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ silver nanoparticles	10
2.3.2 การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก	11
2.3.2.1 การเตรียมตัวอย่างที่ขนาด และ ความเข้มข้นแตกต่างกัน	11
2.3.2.1.1 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยด-แห้ง	11
2.3.3 การบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์	11
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	12
3.1 การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะที่เป็นซับสเตรต	12
3.2 การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก	13

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	19
4.1 สรุปผลการทดลอง	19
4.2 เป้าหมายงานวิจัยในอนาคต	19
เอกสารอ้างอิง	20
ประวัติผู้วิจัย	23

Ŋ

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 การเกิดรามานสแกตเทอริง <sup>[14]</sup>	
รูปที่ 2 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในกระบวนการ	
(A) Excitation of electrons	
(B) Rayleigh scattering	
(C) Stokes Raman scattering	
(D) anti-Stokes Raman scattering <sup>[12]</sup>	
รูปที่ 3 รูปแบบการเกิด Raman scattering <sup>[15]</sup>	5
(A) โฟตอนก่อนชน	
(B) โมเลกุลของสารตัวอย่าง	
(C) โฟตอนหลังชน	
รูปที่ 4 ตัวอย่างความเข้มของสัญญาณรามานที่เกิดจากการกระเจิงแบบ Stokes และ anti-Stokes <sup>[12]</sup>	6
รูปที่ 5 การเกิดเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง <sup>[17]</sup>	6
รูปที่ 6 การกวัดแกว่งพลาสมอนในโลหะทรงกลมขนาดเล็ก <sup>[19]</sup>	7
รูปที่ 7 ปรากฏการณ์วงแหวนกาแฟ (coffee ring) <sup>[22]</sup>	8
รูปที่ 8 (a) ลักษณะทางกายภาพของ silver nanoparticles	12
(b) สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของ silver nanoparticles	
รูปที่ 9 ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมไว้	13
(a) ก่อนแห้ง	
(b) หลังแห้ง	
(c) ลักษณะของขอบหยดของตัวอย่างจากการถ่ายด้วย optical microscope กำลังขยาย 50x	
รูปที่ 10 รามานสเปกตรัมของ	14
(a) คอลลอยด์ของ silver nanoparticles	
(b) คอลลอยด์พอลิสไตรีน	
(c) สารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนกับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles	
รูปที่ 11 (a) รามานสเปกตรัมของสารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนความเข้มข้น 0.1%	15
ที่ขนาดแตกต่างกันกับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles	
(b) อัตราส่วนความสูงของพีคสารตัวอย่างบริเวณ 1002 cm <sup>-1</sup> และ 1057 cm <sup>-1</sup>	
ของคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.1%	

	หน้า
รูปที่ 12 ลักษณะของขอบหยดของสารตัวอย่างจากการวัดด้วยเครื่องมือ Optical microscope	16
ที่กำลังขยาย 100x ของสารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนความเข้มข้น 0.1% ขนาด	
(a) 0.1 μm	
(b) 0.3 μm	
(c) 0.6 μm	
(d) 0.8 μm	
(e) 1.1 μm	
กับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles	
รูปที่ 13 รามานสเปกตรัมของสารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนที่ขนาด	17
(a) 0.1 μm	
(b) 0.3 μm	
(c) 0.6 μm	
(d) 0.8 μm	
(e) 1.1 μm	
และ อัตราส่วนความสูงของพีคสารตัวอย่างบริเวณ 1002 cm <sup>-1</sup> และ 1057 cm <sup>-1</sup> ที่ขนาด	
(f) 0.1 μm	
(g) 0.3 µm	
(h) 0.6 μm	
(i) 0.8 µm	
(j) 1.1 μm	
ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันจากการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยด-แห้ง	

ณ

## บทที่ 1 บทนำ

#### 1.1.ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

พลาสติกเป็นหนึ่งในสาเหตุหลักของปัญหาสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเมื่อพลาสติกเริ่มถูกย่อยสลาย จะมีขนาด เล็กลง ชิ้นส่วนของพลาสติกที่ถูกย่อยสลายจนมีขนาดที่เล็กลง เรียกว่า ไมโคร/นาโนพลาสติก โดยไมโครพลา สติกมีขนาดอยู่ในช่วง 0.1–5,000 ไมโครเมตร ส่วนนาโนพลาสติกมีขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร<sup>[1]</sup> ไมโคร/นา โนพลาสติกที่มาจากกระบวนการย่อยสลายนี้ ถูกสะสมอยู่ในแหล่งธรรมชาติต่าง ๆ ในดินไมโคร/นาโนพลาสติก ที่มีขนาด 150–300 ไมโครเมตร จะขัดขวางกระบวนการ denitrification และ nitrification จนทำให้ ในโตรเจนและฟอสฟอรัสที่สะสมมีจำนวนลดลง และ สลายไป<sup>[2]</sup> หรือ ในแหล่งน้ำ หากมีการสะสมของไมโคร/ นาโนพลาสติกในปริมาณมาก จะทำให้สิ่งมีชีวิตขนาดเล็กอย่างจุลชีพมารวมกลุ่มกัน เกิดเป็นไปโอฟิล์ม (biofilm) ขึ้นที่บริเวณผิวน้ำ ส่งผลต่อวัฏจักรของไนโตรเจน โดยไปเร่งกระบวนการ denitrification และเพิ่ม การดูดซับฟอสฟอรัสในน้ำ ทำให้ในวัฏจักรมีการปลดปล่อยทั้งไนโตรเจน และ ฟอสฟอรัสที่มากเกินไป จน ส่งผลต่อสภาพการเจริญเติบโตของสัตว์น้ำต่าง ๆ และสภาพแวดล้อมโดยรอบ<sup>[3]</sup> กระทบต่อระบบนิเวศ และ ห่วงโช่อาหารในระยะยาว แม้ว่าจะยังไม่สามารถระบุได้อย่างแน่ชัดว่า ไมโคร/นาโนพลาสติกมีอันตรายต่อ ร่างกายมนุษย์โดโตของอย่างไร หากมีการสะสมหรือตกค้างในร่างกายมนุษย์อยู่ปริมาณมาก ก็อาจส่งผลเสียต่อ ร่างกายมนุษย์ได้ในอนาคต จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น ส่งผลให้นักวิจัยจำนวนมากเริ่มกำการตรวจวัด และ วิเคราะห์ปริมาณของไมโคร/นาโนพลาสติกที่อาจปนเปื้อนอยู่ในอาหารและเครื่องดื่มสำหรับอุปโภคบริโภค

การตรวจวัดและวิเคราะห์ตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติกในปัจจุบันสามารถทำได้หลายเทคนิค เช่น การใช้ fluorescent dyes เช่น Safranine T, fluorescein, isophosphatec และ Nile red ในการตรวจวัดไมโคร/ นาโนพลาสติกที่มีขนาดเล็กกว่า 5 มิลลิเมตร<sup>[4]</sup> พบว่าเทคนิคนี้จำเป็นต้องให้ความร้อนแก่ไมโคร/นาโนพลาสติก ตัวอย่างไม่ต่ำกว่า 75°C หากความร้อนที่ให้ไม่มากพอที่ไมโคร/นาโนพลาสติกจะคายความร้อนออกมา ก็ไม่ สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ได้

การตรวจวัดและระบุระดับการปนเปื้อนของไมโคร/นาโนพลาสติกขนาด 3–100 ไมโครเมตร และ ขนาด 2–4 มิลลิเมตร ในเนื้อไก่โดยเทคนิค attenuated total reflection mid infrared (ATR-MIR) spectroscopy และ chemometric technique พบว่าสามารถตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกได้ที่ความ เข้มข้น 1–10%<sup>[5]</sup> แต่ไม่สามารถวิเคราะห์ไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีขนาดต่ำกว่า 3 ไมโครเมตรได้

การตรวจวัด วิเคราะห์ไมโคร/นาโนพลาสติกในหอยแมลงภู่จากห้างสรรพสินค้า โดยใช้เทคนิค Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และใช้เทคนิค Raman spectroscopy ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ ของไมโคร/นาโนพลาสติก พบว่าสามารถตรวจวัด และพิสูจน์เอกลักษณ์ของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีขนาดเล็ก ได้ถึงขนาด 3 ไมโครเมตร<sup>[6]</sup> อีกหนึ่งวิธีที่สามารถใช้ในการวิเคราะห์คือเทคนิค surface-enhanced Raman scattering (SERS) ซึ่ง เป็นเทคนิคที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามาน เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาทางแม่เหล็กไฟฟ้าระหว่าง สาร ตัวอย่างที่ต้องการตรวจวัด โลหะที่เป็นซับสเตรต และแสง ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นที่บริเวณผิวของโลหะ และ ส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณรามานสูงกว่าการใช้เทคนิค Raman spectroscopy ทั่วไป โดยจากการพิสูจน์ เอกลักษณ์ของพอลิสไตรีนนาโนพลาสติกขนาด 1 ไมโครเมตร พบว่าผลที่ได้จากการใช้เทคนิค SERS มีสัญญาณ รามานที่สูงกว่าผลจากการใช้เทคนิค Raman spectroscopy อย่างมีนัยสำคัญ<sup>[7]</sup>

จากงานวิจัยต่าง ๆ พบว่าเทคนิค SERS มีความเหมาะสมต่อการตรวจวัด และ วิเคราะห์สารตัวอย่างที่มี ขนาดเล็กและความเข้มข้นต่ำ ๆ เช่นไมโคร/นาโนพลาสติกได้<sup>[7]</sup> แต่เนื่องจากไมโคร/นาโนพลาสติกมีขนาดที่ แตกต่างกัน ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพหลายอย่าง เช่น พื้นที่ผิว, ขนาด หรือ ความสามารถในการจับกับ สารตัวอย่าง<sup>[8]</sup> ซึ่งปัจจัยที่กล่าวมาอาจส่งผลต่อการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกด้วยเทคนิค SERS ได้

ดังนั้นในโครงการนี้ ผู้ศึกษาจึงสนใจตรวจวัดและวิเคราะห์ผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่ มีต่อการตรวจวัดด้วยเทคนิค SERS โดยเลือกใช้ไมโคร/นาโนพลาสติกตัวอย่างเป็น พอลิสไตรีน เนื่องจากพอ ลิสไตรีนเป็นไมโคร/นาโนพลาสติกที่ตกค้างอยู่จำนวนมากในแหล่งน้ำต่าง ๆ เช่น ทะเล หรือแม้กระทั่งในน้ำดื่ม รองจากพอลิโพรพิลีน และ พอลิเอทิลีน<sup>[9]</sup> และ ยังมีความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่สูงมาก ส่งผลต่อการเกิด ไปโอฟิล์มที่ผิวน้ำได้ง่ายขึ้นอีกด้วย<sup>[10]</sup>

#### 1.2.วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย

เพื่อตรวจวัดและวิเคราะห์ผลของขนาดอนุภาคของไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีต่อการตรวจวัดด้วยเทคนิค surface-enhanced Raman scattering

#### 1.3.ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วิธีวิเคราะห์หาปริมาณไมโคร/นาโนพลาสติกด้วยเทคนิค surface-enhanced Raman scattering

#### 1.4.ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 1.4.1. ไมโคร/นาโนพลาสติก (micro/nanoplastics)

พอลิเมอร์ (polymer) คือ สารที่เกิดจากหลาย ๆ โมโนเมอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมชนิดต่าง ๆ เช่น คาร์บอน ออกซิเจน ไนโตรเจน หรือ ซัลเฟอร์ รวมตัวเป็นสายยาวที่มีโครงสร้างและการจัดเรียงตัวในรูปแบบซ้ำ ๆ กันเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวด้วยปฏิกิริยา polymerization ซึ่งส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพ และ ประสิทธิภาพในการนำพอลิเมอร์ไปประยุกต์ใช้<sup>[29]</sup>

พลาสติก (plastic) คือ สารที่ถูกมนุษย์สังเคราะห์ขึ้นด้วยปฏิกิริยา polymerization ของสารพอลิเมอร์ มีการใส่วัตถุเจือปน เช่น สี, พลาสติไซเซอร์ (plasticizers), สารคงความเสถียร (stabilizers) หรือ สารเติมเต็ม (fillers) ลงไป ซึ่งส่งผลต่อคุณสมสมบัติ และองค์ประกอบทางเคมีของพลาสติก<sup>[10]</sup> โดยพลาสติกนั้นถูกนำมาใช้ ในหลาย ๆ ด้าน เช่น ของใช้ต่าง ๆ ในชีวิตประจำวันอย่าง ของเล่น บรรจุภัณฑ์อาหารและเครื่องดื่ม และยังถูก ใช้ในภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ อีกด้วย เมื่อพลาสติกเริ่มถูกย่อยสลาย จะทำให้พลาสติกมีขนาดเล็กลง ชิ้นส่วน ของพลาสติกที่ถูกย่อยสลายจนมีขนาดที่เล็กลง เรียกว่า ไมโคร/นาโนพลาสติก ซึ่งแตกต่างกันตามขนาด โดยไม โครพลาสติกมีขนาดอยู่ในช่วง 0.1–5,000 ไมโครเมตร ส่วนนาโนพลาสติกมีขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร<sup>[1]</sup>

ไมโคร/นาโนพลาสติกถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามลักษณะเฉพาะของการเกิดไมโคร/นาโนพลาสติก ได้แก่ ไมโคร/นาโนพลาสติกปฐมภูมิ (primary micro/nanoplastics) และ ไมโคร/นาโนพลาสติกทุติยภูมิ (secondary micro/nanoplastics)

1.4.1.1. <u>ไมโคร/นาโนพลาสติกปฐมภูมิ</u>

ไมโคร/นาโนพลาสติกปฐมภูมิเป็นพลาสติกที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาให้มีขนาดเล็กโดยเฉพาะสำหรับใช้ใน อุตสาหกรรม และ ผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น ไมโครบีดส์ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง<sup>[10]</sup>

1.4.1.2. <u>ไมโคร/นาโนพลาสติกทุติยภูม</u>ิ

ไมโคร/นาโนพลาสติกทุติยภูมิเป็นพลาสติกขนากเล็กที่เกิดจากการแยกส่วนของโมเลกุลพลาสติกที่มี ขนาดใหญ่ ขึ้นอยู่กับขอบเขตการผุกร่อน ลักษณะเฉพาะของพลาสติก และ สภาพแวดล้อม<sup>[11]</sup>

#### 1.4.2. รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

รามานสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับสเปกโทรสโกปีการสั่น (vibrational spectroscopy) มี ความว่องไวสูงในการแยกแยะโครงสร้างทางเคมีของสาร มีความจำเพาะเจาะจงสูง ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ใช้ปริมาณสารในการวิเคราะห์น้อย และ ใช้ระยะเวลาในการตรวจวัดไม่นาน<sup>[12]</sup> สามารถใช้ในการวิเคราะห์ทั้ง ด้านปริมาณวิเคราะห์และด้านคุณภาพวิเคราะห์ โดยมีพื้นฐานจากลักษณะเฉพาะของการสั่นของพันธะ (fingerprints) ซึ่งเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจะทำการตรวจวัดความถี่จากการกระเจิงแสงของสารตัวอย่าง โฟตอนจากแสงจะไปชนกับโมเลกุลของสาร และ เกิดโฟตอนกระเจิงออกมา<sup>[13]</sup>

เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) และเกิด การชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างโมเลกุลสารและโฟตอน ทำให้เกิดการกระเจิงออกไปในทุก ๆ ทิศทาง เรียก ปรากฏการณ์นี้ว่า รามานสแกตทอริง ดังรูปที่ 1



**รูปที่ 1** การเกิดรามานสแกตเทอริง<sup>[14]</sup>

โดยภายในโมเลกุลจะเกิดการกวัดแกว่ง (oscillate) ของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นกระตุ้นให้เกิดการ โพลาไรซ์เซชั่น (polarization) ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน ส่งผลทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะพื้น (ground state) ดูดพลังงานจากโฟตอนที่มาจากแสงแล้วขึ้นไปอยู่ที่สถานะเสมือน (virtual state) และเมื่อ อิเล็กตรอนตกลงมายังระดับชั้นพลังงานที่ต่ำลง อิเล็กตรอนจะปล่อยพลังงานออกมา ดังรูปที่ 2

การกระเจิงส่วนใหญ่พลังงานที่ถูกปล่อยออกมาหลังชนมีความถี่เท่ากับความถี่ของพลังงานขณะถูกโฟตอน ชน เรียกว่า Rayleigh scattering ในขณะที่การกระเจิงส่วนน้อยมีความถี่หลังชนไม่เท่ากับความถี่ในขณะถูก ชน เนื่องจากมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกันระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลสาร หากโฟตอนชนอิเล็กตรอนในสถานะ พื้นแล้วความถี่ของพลังงานที่ปล่อยออกไปหลังชนนั้นลดลง เรียกว่า Stokes Raman scattering แต่หาก โฟตอนชนอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นแล้วความถี่ของพลังงานที่ปล่อยออกไปหลังชนนั้นเพิ่มขึ้น เรียกว่า anti-Stokes Raman scattering<sup>[15]</sup> ดังรูปที่ 3



**รูปที่ 2** การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในกระบวนการ (A) Excitation of electrons (B) Rayleigh scattering (C) Stokes Raman scattering (D) anti-Stokes Raman scattering<sup>[12]</sup>



**รูปที่ 3** รูปแบบการเกิด Raman scattering<sup>[15]</sup> (A) โฟตอนก่อนชน (B) โมเลกุลของสารตัวอย่าง (C) โฟตอนหลังชน

ซึ่งขนาดของสัญญาณรานมาสแกตเทอริงจะขึ้นกับความยาวคลื่นของแสงที่ตกกระทบ และการ เปลี่ยนแปลงความสามารถในการเกิดขั้วของสาร (polarizability) ระหว่างการสั่นของโมเลกุล โดยที่ Stokes shift มีความเข้มของสัญญาณมากกว่า anti-Stokes shift เนื่องจากที่ระดับพลังงานเดียวกัน anti-Stokes shift มี sensitivity ที่ต่ำกว่า ส่งผลต่อความเข้มของสัญญาณที่ลดลง ตามกฎการเลือกของรามาน (Raman selection rule) และการกระจายตัวของประชากรตามกฎของ Maxwell-Boltzmann<sup>[12]</sup> ดังรูปที่ 4





#### 1.4.3. เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง (surface-enhanced Raman scattering)

เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง เป็นผลกระทบจากการขยายสัญญาณรามานโดยเกิดจาก อันตรกิริยาทางแม่เหล็กไฟฟ้าระหว่างแสงกับโลหะที่จับกับสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกว่า ตัวซับสเตรต ทำให้เกิดการ ขยายสัญญาณขนาดใหญ่ของสนามไฟฟ้าที่ถูกกระตุ้น เรียกว่า พลาสมอนเรโซแนนซ์ (plasmon resonance) อย่างไรก็ตามโมเลกุลสารตัวอย่างที่ทำการตรวจวัด จะต้องสามารถถูกดูดติดกับโลหะซับสเตรตได้ หรือ สามารถอยู่ใกล้กับโลหะซับสเตรตได้ไม่เกิน 10 นาโนเมตร<sup>[16]</sup> ดังรูปที่ 5



**รูปที่ 5** การเกิดเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง<sup>[17]</sup>

การเกิดเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริงเป็นผลมาจากการขยายสัญญาณจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic enhancement) มีที่มาจากการที่อิเล็กตรอนดึงดูดกับนิวเคลียสของโลหะซับสเตรตตาม กฎของคูลอมบ์ในสนามไฟฟ้า ส่งผลทำให้กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนเกิดการกวัดแกว่ง (oscillation) ดังรูปที่ 6 เมื่อ อิเล็กตรอนของโลหะมีการสั่นด้วยความถี่เฉพาะตัว (การสั่นขึ้นอยู่กับรูปร่างของโลหะหรือปัจจัยทางสภาวะ แวดล้อม) เมื่อสนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งมีความถี่ตรงกันมาตกกระทบ จะทำให้เกิดการสั่นพ้อง (resonance) ระหว่างการสั่นของอิเล็กตรอนกับโฟตอน เกิดการเพิ่มขึ้นของสนามไฟฟ้า และเมื่อสนามไฟฟ้าที่ถูกขยายนี้เกิด อันตรกิริยากับโมเลกุลสารตัวอย่างที่อยู่บริเวณผิวโลหะตัวซับสเตรต ความเข้มของสัญญาณรามานจากเทคนิค เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริงจึงมีค่าสูงกว่าความเข้มของสัญญาณรามานจากเทคนิครามาน สแกตเทอริงปกติ<sup>[18,27]</sup>



**รูปที่ 6** การกวัดแกว่งพลาสมอนในโลหะทรงกลมขนาดเล็ก<sup>[19]</sup>

ส่วนประกอบที่สำคัญในการเกิดเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริงประกอบด้วยสารตัวอย่าง และ ซับสเตรต โดยสารตัวอย่างที่นำมาตรวจวัดควรมีการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเกิดขั้วของสาร (polarizability) และ ต้องสามารถจับกับโลหะซับสเตรตได้ ส่วน เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง ซับสเตรตเป็นโครงสร้างของโลหะที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร สามารถจำแนกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ metallic colloid, planar metallic และ metallic electrodes<sup>[20]</sup>

1.4.3.1. metallic colloid

metallic colloid หรือ metallic particles มีลักษณะเป็น nanoparticles ในคอลลอยด์ นิยมนำ เงิน หรือทองมาใช้ในการสังเคราะห์เป็น nanoparticles สำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิคเซอร์เฟซ เอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง<sup>[21]</sup>

1.4.3.2. <u>planar metallic</u>

เป็นซับสเตรตที่ถูกเตรียมโดยการทำให้คอลลอยด์แห้ง มีลักษณะเป็น nanoparticles ซึ่งจัดเรียง กันเป็นระนาบบนพื้นผิว เช่น กระจก ซิลิกอน หรือ โลหะชนิดอื่น ๆ<sup>[21]</sup>

1.4.3.3. metallic electrode

เป็นซับสเตรตประเภทแรกที่ถูกใช้ในเทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง เริ่มต้นจากการ ใช้อิเล็กโทรดของเงิน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของพื้นผิว แต่ในปัจจุบันไม่เป็นที่นิยมใช้เนื่องจากอิเล็กโทรดที่ ใช้มีความสามารถในการขยายสัญญาณรามานได้น้อย<sup>[21]</sup> ซับสเตรตที่เหมาะสมในการใช้ในเทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริงต้องช่วยขยายสัญญาณ รามานเมื่อใช้ excitation laser ในช่วงความยาวคลื่น UV-visible ถึงช่วงความยาวคลื่น near-infrared (ประมาณ 400–1000 นาโนเมตร) และ พื้นผิวของซับสเตรตต้องสามารถจับหรืออยู่ติดกับสารตัวอย่างได้<sup>[20,21]</sup>

#### 1.4.4. ปรากฏการณ์วงแหวนกาแฟ (coffee-ring)

เมื่อเกิดการระเหยของหยดของเหลวที่หยดลงไปบนพื้นผิวของของแข็ง แล้วปล่อยทิ้งไว้ ตัวทำละลายใน ของเหลวจะเริ่มระเหยออกไปจากทางขอบของหยดของเหลว ของเหลวตรงกลางหยดจะไหลเข้ามาเติมเต็มใน ส่วนขอบที่ระเหยไป ทำให้เกิดการระเหยจากตรงกลางของเหลวไปยังบริเวณขอบของหยดของเหลว (capillary flow) ทำให้อนุภาคขนาดเล็กที่ไม่สามารถระเหยได้ไหลไปรวมกัน และ เกิดการตรึงตรงมุมบริเวณขอบของหยด ของเหลว เมื่อหยดของของเหลวแห้งจะเกิดเป็นคราบของอนุภาคที่ไม่ระเหย ลักษณะคล้ายกับคราบกาแฟที่ แห้งแล้ว และ สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "coffee ring effect" หรือ CRE<sup>[22]</sup> ดังรูป ที่ 7



## 1.5.งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตลอดระยะเวลาที่ผ่านมานักวิจัยจำนวนมากทำการตรวจวัด และวิเคราะห์ปริมาณของไมโคร/นาโน พลาสติกที่อาจปนเปื้อนอยู่ในอาหารและเครื่องดื่มอุปโภคบริโภค ทั้งในด้านปริมาณวิเคราะห์ และคุณภาพ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีต่าง ๆ เช่น

Li, c. และคณะ<sup>[4]</sup> ใช้เทคนิค fluorescent dyes คือ Safranine T, fluorescein, isophosphatec และ Nile red ในการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติก พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 75°C สามารถตรวจวัดตัวอย่างไมโคร/ นาโนพลาสติกที่มีขนาดเล็กกว่า 5 มิลลิเมตรได้

Mintenig, S.M. และคณะ<sup>[23]</sup> ใช้เทคนิค FTIR ในการตรวจวัดปริมาณไมโคร/นาโนพลาสติกที่ปนเปื้อนใน น้ำดื่มจากแหล่งตัวอย่าง 5 แหล่ง จากประเทศเยอรมนี โดยตรวจวัดพบไมโคร/นาโนพลาสติกขนาด 20 ไมโครเมตรปนเปื้อนในน้ำดื่มตัวอย่าง Cozzolino, D. และคณะ<sup>[5]</sup> ใช้เทคนิค ATR-MIR spectroscopy ร่วมกับเทคนิค chemometric ในการ ตรวจวัดและระบุการปนเปื้อนของไมโคร/นาโนพลาสติกในเนื้อไก่ พบว่าสามารถตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติก ขนาด 3 - 100 ไมโครเมตรได้ที่ความเข้มข้น 1–10%

Laforsch, C. และคณะ<sup>[6]</sup> ใช้เทคนิค FTIR ร่วมกับเทคนิค Raman spectroscopy ในการตรวจวัด วิเคราะห์ และพิสูจน์เอกลักษณ์ของไมโคร/นาโนพลาสติกในตัวอย่างหอยแมลงภู่จากห้างสรรพสินค้า พบว่า สามารถตรวจวัด และพิสูจน์เอกลักษณ์ของไมโคร/นาโนพลาสติกได้ถึงขนาด 3 ไมโครเมตร

Li, C. และคณะ<sup>[24]</sup> ใช้เทคนิค SERS ในการตรวจวัด และวิเคราะห์ไมโคร/นาโนพลาสติกทางคุณภาพ วิเคราะห์จากสภาพแวดล้อมทางน้ำ เช่น น้ำทะเล โดยใช้ silver colloid เป็นตัวซับสเตรต พบว่าสามารถ ตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกขนาด 1 ไมโครเมตร, 500 นาโนเมตร และ 100 นาโนเมตร ซึ่งมีความเข้มข้นถึง 40 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตรในน้ำทะเลได้

Liu, F. และคณะ<sup>[7]</sup> ใช้เทคนิค SERS และเทคนิค Raman spectroscopy ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ พอลิสไตรีนนาโนพลาสติกขนาด 1 ไมโครเมตร พบว่าเทคนิค SERS สามารถตรวจวัดพอลิสไตรีนนาโนพลาสติก ขนาด 1 ไมโครเมตรได้ และให้สัญญาณรามานที่สูงกว่าการใช้เทคนิค Raman spectroscopy

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง สังเกตได้ว่าการตรวจวัด และวิเคราะห์ไมโคร/นาโนพลาสติกโดยใช้เทคนิคต่าง ๆ สามารถทำได้กับไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีขนาดใหญ่ อีกทั้งแต่ละเทคนิคยังมีข้อจำกัดต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ในขณะที่เทคนิค SERS มีความเหมาะสมต่อการนำมาตรวจวัด และ วิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาด และ ความ เข้มข้นต่ำ ๆ ได้

## บทที่ 2

#### การทดลอง

### 2.1. รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ (Raman spectrometer) ยี่ห้อ Thermo Scientific™ รุ่น DXR™ Raman microscope

2. เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) ยี่ห้อ Thermo Scientific<sup>™</sup> รุ่น Genesys 10S UV-vis spectrophotometer

- 3. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (optical microscope)
- 4. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (hot plate and stirr)
- 5. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 6. เครื่องเขย่าสาร (vortex mixer)

## 2.2. รายการสารเคมี

- 1. ซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate)
- 2. ไตรโซเดียมซิเตรตไดไฮเดรต (trisodium citrate dihydrate)
- 3. เม็ดพอลีสไตรีน (polystyrene beads) ขนาด 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.1 ไมโครเมตร
- 4. น้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง (Milli-Q water)

## 2.3. วิธีการทดลอง

การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของโลหะที่เป็นซับสเตรต การ เตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก และ การบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

## 2.3.1. การเตรียมอนุภาคนาโนเมตรของโลหะที่เป็นซับสเตรต

2.3.1.1. การสังเคราะห์ silver nanoparticles

ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.045 กรัม ด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง 250 มิลลิลิตร แล้วนำไปต้มให้ เดือด จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายไตรโซเดียมซิเตรตความเข้มข้น 0.01%(w/v) ปริมาตร 5 มิลลิลิตรทีละ หยด ต้มทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งให้คอลลอยด์ที่ได้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง เก็บคอลลอยด์ที่สังเคราะห์ได้ใน ภาชนะทึบแสงที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส<sup>[25]</sup>

2.3.1.2. การพิสูจน์เอกลักษณ์ silver nanoparticles ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี เจือจางคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ที่สังเคราะห์ได้ 10 เท่าด้วยน้ำบริสุทธิ์ คุณภาพสูง จากนั้นนำมาบรรจุลงใน cuvette บันทึกสเปรกตรัมด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์

#### 2.3.2. การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก

## <u>2.3.2.1. การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติกที่ขนาด และ ความเข้มข้นแตกต่างกัน</u>

เจือจางคอลลอยด์ของเม็ดพอลีสไตรีนความเข้มข้น 10%(w/w) ขนาด 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.1 ไมโครเมตร ด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง แต่ละขนาดเตรียมให้มีความเข้มข้น 0.001%, 0.005%, 0.01%, 0.05% และ 0.1% ตามลำดับ แล้วนำมาทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค SERS ด้วยวิธีการหยด-แห้ง ดังข้อ 2.3.2.2.

### <u>2.3.2.2. การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการหยด-แห้ง</u>

ผสมคอลลอยด์ของ silver nanoparticles กับคอลลอยด์ของเม็ดพอลีสไตรีนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ให้เข้ากัน หยดสารที่ผสมเข้าด้วยกันแล้วลงบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ ทิ้งให้แห้งเป็น เวลา 1 วัน จึงนำไปบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์

## 2.3.3. การบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์

บันทึกรามานสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ โดยใช้แสงเลเซอร์กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร กำลังเลเซอร์ 2 มิลลิวัตต์ กำลังขยายของเลนส์ใกล้วัตถุเท่ากับ 50 เท่า กำหนด sample exposure เท่ากับ 8 และ exposure time เท่ากับ 2 วินาที สเปกตรัมที่ได้จากการตรวจวัดด้วยเครื่อง รามานสเปกโทรมิเตอร์จะถูกประมวลผลด้วยโปรแกรม OMNIC for Dispersive Raman การตรวจวัดแต่ละ ตัวอย่างบันทึกสเปกตรัมจากหยดตัวอย่างจำนวน 5 หยด แต่ละหยดบันทึกสเปกตรัมจำนวน 3 สเปกตรัม รวม ทั้งสิ้น 15 สเปกตรัมต่อ 1 ตัวอย่าง

## บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ผลการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะที่เป็น ซับสเตรต และผลการตรวจวัดตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีขนาดและความเข้มข้นแตกต่างกัน

## 3.1. การเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะที่เป็นซับสเตรต

จากการสังเคราะห์ silver nanoparticles โดยใช้ซิลเวอร์ในเตรตและไตรโซเดียมซิเตรตไดไฮเดรตเป็น ตัวรีดิวซ์ตามวิธีของ Lee และ Meisel<sup>[25]</sup> เมื่อนำสารละลายไปต้มให้เดือด พบว่าสารละลายเปลี่ยนจากใสไม่มีสี เป็นสารสีเทาอ่อนแกมเขียวดังรูปที่ 8(a) และเมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยด้วยเครื่อง ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรมิเตอร์พบว่า silver nanoparticles ที่สังเคราะห์มีสเปกตรัมดังรูปที่ 8(b)



ร**ูปที่ 8** (a) ลักษณะทางกายภาพของ silver nanoparticles (b) สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของ silver nanoparticles

จากรูปที่ 8(b) จะสังเกตได้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ silver nanoparticles มีค่า absorbance สูงสุดอยู่ที่ 430 นาโนเมตร ซึ่งพีคที่ได้เกิดจากการกระจายของ dipolar ที่เคลื่อนที่ขณะเกิด plasmon resonances บริเวณพื้นผิวของ silver nanoparticles ส่งผลให้เกิด dipole plasmon band ของ silver nanoparticles บ่งบอกว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างเป็นทรงกลม โดย silver nanoparticles ที่เกิดขึ้น มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 60 นาโนเมตร<sup>[21]</sup>

#### 3.2. การตรวจวัดตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก

การเตรียมตัวอย่าง silver nanoparticles ด้วยวิธีการหยด-แห้ง สารตัวอย่างที่เตรียมมีลักษณะดังรูป ที่ 9(a) และ 9(b)



ร**ูปที่ 9** ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมไว้ (a) ก่อนแห้ง และ (b) หลังแห้ง (c) ลักษณะของขอบหยดของตัวอย่างหลังแห้งจากการถ่ายด้วย optical microscope กำลังขยาย 50x

จากรูปที่ 9(b) พบว่าสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นคราบวงกลม และเมื่อถ่ายภาพไปบริเวณขอบของคราบ วงกลมด้วย optical microscope กำลังขยาย 50x ดังรูปที่ 9(c) สังเกตได้ว่าบริเวณขอบของสารตัวอย่างมี ลักษณะเป็นเส้นสีเข้มซึ่งเกิดจากอนุภาคขนาดเล็กในของเหลวไหลกระจายไปรวมกันที่ขอบของหยดของเหลว หลังจากการที่ของเหลวระเหยออกไป เนื่องจาก coffee ring effect<sup>[22]</sup>

งานวิจัยนี้ได้นำ silver nanoparticles ที่สังเคราะห์ตามวิธีของ Lee และ Meisel<sup>[25]</sup> มาใช้เป็น ซับสเตรตในเทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริงเพื่อช่วยขยายสัญญาณรามานของสารตัวอย่างให้ ขัดเจนขึ้นและ ใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) เนื่องจากรามานสเปกตรัมของสารผสม ระหว่างคอลลอยด์พอลิสไตรีนกับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ดังรูปที่ 10(c) เกิดพีคที่ตำแหน่ง 1057 cm<sup>-1</sup> ของ C-C deformation<sup>[28]</sup> ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกันกับรามานสเปกตรัมของคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ดังรูปที่ 10(a)





จากรูป 10(c) พบว่ามีพีคที่สำคัญอยู่ 2 พีค ได้แก่พีคที่บริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นพีคของ ring breathing mode ของคอลลอยด์พอลิสไตรีน<sup>[26]</sup> ดังรูปที่ 10(b) และ พีคที่ 1057 cm<sup>-1</sup> ของ C-C deformation ซึ่งเป็นพีคของ silver nanoparticles<sup>[28]</sup> ดังรูปที่ 10(a)

งานวิจัยนี้จึงใช้ค่าอัตราส่วนความสูงพีคที่บริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> (I<sub>1002</sub>/I<sub>1057</sub>) ในการ วิเคราะห์ปริมาณของคอลลอยด์พอลิสไตรีน เนื่องจากในสเปกตรัมคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ดังรูป ที่ 10(a) จะสังเกตเห็นพีคขนาดเล็ก ที่บริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคของคอลลอยด์พอลิสไตรีนเหมือน สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างดังรูปที่ 10(c) จึงจำเป็นต้องคำนวณเป็นค่าอัตราส่วนความสูงของพีค เพื่อให้ ได้ปริมาณของคอลลอยด์พอลิสไตรีนที่ถูกต้อง รวมทั้งสเปกตรัมที่ได้อาจมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการโฟกัส ตัวอย่างขณะตรวดวัดอาจไม่สามารถทำได้เหมือนกันทุกครั้ง เริ่มต้นจากการตรวจวัดคอลลอยด์พอลิสไตรีนที่ความเข้มข้น 0.1% ขนาด 0.1 µm, 0.3 µm, 0.6 µm, 0.8 µm และ 1.1 µm ตามลำดับด้วยเทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง พบว่าสเปกตรัม รามานที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 11(a) และ เมื่อนำความสูงของพีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> มา คำนวณอัตราส่วน พบว่าสามารถสร้างกราฟระหว่างอัตราส่วนความสูงของพีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> กับขนาดอนุภาคของคอลลอยด์พอลิสไตรีนดังรูปที่ 11(b)



**รูปที่ 11** (a) รามานสเปกตรัมของสารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนความเข้มข้น 0.1% ที่ขนาดแตกต่างกันกับ คอลลอยด์ของ silver nanoparticles (b) อัตราส่วนความสูงของพีคสารตัวอย่างบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> ของคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.1%

จากรูปที่ 11(b) พบว่าอัตราส่วนพืคที่บริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> ของคอลลอยด์ พอลิสไตรีนขนาด 0.1  $\mu$ m และ 1.1  $\mu$ m มีค่ามากกว่าคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.3  $\mu$ m, 0.6  $\mu$ m และ 0.8  $\mu$ m อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากในงานวิจัยนี้คอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 1.1  $\mu$ m มีขนาดใหญ่ที่สุด ส่งผล ให้อนุภาคมีปริมาตรมากที่สุด ทำให้ silver nanoparticles มีโอกาสจับกับคอลลอยด์พอลิสไตรีนได้ง่าย และ สามารถตรวจวัดปริมาณของคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 1.1  $\mu$ m ได้มากกว่าคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด อื่น ๆ ในขณะที่คอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.1  $\mu$ m มีขนาดเล็กที่สุด อนุภาคจึงมีพื้นที่ผิวที่มากสุดเมื่อเทียบ กับขนาดอื่น ๆ ทำให้ประสิทธิภาพในการจับกับ silver nanoparticles สูงขึ้น และ สามารถตรวจวัดปริมาณ ของคอลลอยด์พอลิสไตรีนได้สูง สังเกตได้จากบริเวณขอบของหยดของเหลวที่ความเข้มข้น 0.1% ของ คอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.1  $\mu$ m และ 1.1  $\mu$ m ดังรูปที่ 12(a) และ 12(e) ซึ่งจับกับ silver nanoparticles ได้เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.3  $\mu$ m 0.6  $\mu$ m และ 0.8  $\mu$ m ดัง รูปที่ 12(b)-12(d)



ร**รูปที่ 12** ลักษณะของขอบหยดของสารตัวอย่างจากการวัดด้วย optical microscope ที่กำลังขยาย 100x ของสารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนความเข้มข้น 0.1% ขนาด (a) 0.1 μm (b) 0.3 μm (c) 0.6 μm (d) 0.8 μm (e) 1.1 μm กับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles

ผู้วิจัยจึงได้ทำการตรวจวัดคอลลอยด์ของพอลิสไตรีนขนาด 0.1 μm, 0.3 μm, 0.6 μm, 0.8 μm และ 1.1 μm ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่ารามานสเปกตรัมที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 13(a)-(e) และ เมื่อนำความ สูงของพีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> มาคำนวณอัตราส่วน พบว่าสามารถสร้างกราฟระหว่าง อัตราส่วนความสูงของพีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> กับขนาดอนุภาคของคอลลอยด์ พอลิสไตรีนดังรูปที่ 13(f)-(j)





ร**ูปที่ 13** รามานสเปกตรัมของสารผสมคอลลอยด์พอลิสไตรีนที่ขนาด (a) 0.1 µm (b) 0.3 µm (c) 0.6 µm (d) 0.8 µm (e) 1.1 µm และ อัตราส่วนความสูงของพีคสารตัวอย่างบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> ที่ขนาด (f) 0.1 µm (g) 0.3 µm (h) 0.6 µm (i) 0.8 µm (j) 1.1 µm ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันจากการ เตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยด-แห้ง

จากรูปที่ 13(a)-(e) พบว่าอัตราส่วนพีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> ของคอลลอยด์ พอลิสไตรีนขนาด 0.3 μm และ 0.8 μm เริ่มมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญที่ความเข้มข้น 0.01% แสดงให้เห็นว่า พอลิสไตรีนขนาด 0.3 μm และ 0.8 μm สามารถวัดปริมาณคอลลอยด์พอลิสไตรีนได้อย่างชัดเจนที่ความ เข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.01% ในขณะที่คอลลอยด์ของพอลิสไตรีนขนาด 0.1 μm และ 0.6 μm เริ่มมีค่าอัตราส่วน พีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญที่ความเข้มข้น 0.05% แสดงให้เห็นว่า คอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.1 μm และ 0.6 μm สามารถวัดปริมาณคอลลอยด์พอลิสไตรีนได้อย่างชัดเจนที่ ความเข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.05% และ ที่อัตราส่วนพีคบริเวณ 1002 cm<sup>-1</sup> และ 1057 cm<sup>-1</sup> ของคอลลอยด์ พอลิสไตนรีนขนาด 1.1 μm เริ่มมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญที่ความเข้มข้น 0.1% แสดงให้เห็นว่าคอลลอยด์ พอลิสไตนรีนขนาด 1.1 μm สามารถวัดปริมาณคอลลอยด์พอลิสไตรีนได้อย่างชัดเจนที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.1% จากผลการทดลองที่กล่าวข้างต้น สังเกตได้ว่าคอลลอยด์พอลิสไตรีนไม้อย่างขัดเจนที่ความ เข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวัดปริมาณได้ แตกต่างกัน บ่งบอกได้ว่าขนาดของคอลลอยด์พอลิสไตรีนนั้นเป็นนั่งใน ปัจจัยที่ส่งผลต่อสัญญาณรามานที่เกิดขึ้น

## บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

#### 4.1. สรุปผลการทดลอง

จากผลการตรวจวัดคอลลอยด์ของพอลิสไตรีนขนาด 0.1 μm, 0.3 μm, 0.6 μm, 0.8 μm และ 1.1 μm ด้วยเทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง โดยใช้คอลลอยด์ silver nanoparticles เป็นซับสเตรต เพื่อช่วยขยายสัญญาณรามานของสารตัวอย่าง และ ใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน พบว่าขนาดของคอลลอยด์ ของพอลิสไตรีนมีผลต่อการวัดด้วยเทคนิคเซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเทอริง โดยที่ความเข้มข้น 0.1% ของ คอลลอยด์ของพอลิสไตรีนแต่ละขนาด สามารถตรวจวัดปริมาณคอลลอยด์ของพอลิสไตรีนขนาด 1.1 μm ได้ มากที่สุด รองลงมาคือคอลอยด์ของพอลิสไตรีนขต่องพอลิสไตรีนขาด 0.3 μm, 0.6 μm และ 0.8 μm สามารถตรวจวัดได้ในปริมาณที่ต่ำ นอกจากนี้เมื่อตรวจวัดตัวอย่างไมโคร/นาโน พลาสติกแต่ละขนาดที่ความเข้มข้นแตกต่างกันพบว่าปริมาณของคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.3 μm และ 0.8 μm สามารถวจวัดได้ในปริมาณขึ้นด่ำที่สุดคือ 0.01% ในขณะที่คอลลอยด์ของพอลิสไตรีน ขนาด 0.3 μm และ 0.8 μm สามารถวัดปริมาณได้ชัดเจนที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.01% ในขณะที่คอลลอยด์ของพอลิสไตรีน ขนาด 0.1 μm และ 0.1 μm และ 0.6 μm สามารถวัดปริมาณได้ชัดเจนที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.01% ในขณะที่คอลลอยด์ของพอลิสไตรีน ขนาด 0.1 μm และ 0.11 μm และ 0.6 μm สามารถวัดปริมาณได้ชัดเจนที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.01% ในขณะที่คอลลอยด์ของพอลิสไตรีน ขนาด 0.1 μm และ 0.11 μm และ 0.6 μm สามารถวัดปริมาณได้ชัดเจนที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดคือ 0.01% ในขณะที่คอลลอยด์ของพอลิสไตรีน ขนาด 0.1 μm และ 0.5% และ คอลลอยด์

#### 4.2. ข้อเสนอแนะ

ควรเลือกช่วงความเข้มข้นที่มีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณรามานของคอลลอยด์พอลิสไตรีนขนาด 0.1 μm, 0.3 μm, 0.6 μm, 0.8 μm และ 1.1 μm อย่างรวดเร็ว และ อย่างมีนัยสำคัญมาทำการตรวจวัด เพื่อหา ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (limit of detection) ของแต่ละขนาดมาเปรียบเทียบกัน และ เพื่อให้ ได้ข้อมูลประกอบการวิเคราะห์ผลที่ละเอียดและมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น

#### เอกสารอ้างอิง

[1] Smith, L. A.; Iskander, Md S.; Golwala, H.; Zhang X.; Solid waste: An overlooked source of microplastics to the environment, Sci. Total Environ., Elsevier, 2021, 1-8.

[2] Song, K.; Zhao, X.; He, Y.; Li, L.; Liu, Q.; Li, Z.; Xie, F.; Effect of microplastic particle size to the nutrients removal in activated sludge system, Mar. Pollut. Bull., Elsevier, 2021, 1-6.

[3] Wu, C.; Zhou, H.; Zhao, Y.; Chen, X.; Zhou, X. ; Effects of microplastic biofilms on nutrient cycling in stimulated freshwater systems, Sci, 2020, 1-7.

[4] Li, C.; Zhou, C.; Hong P.; Lv, L.; Chen, D.; Qu, J.; Sun, S.; Yu, Z.; A simple method for detecting and quantifying microplastics utilizing fluorescent dyes - Safranine T, fluorescein isophosphate, Nile redbased on thermal expansion and contraction property, Environ. Pollut., 2019, 1-11.

[5] Cozzolino, D.; Chapman, J.; Deng, Y.; Huang Y.; Rapid measurement of microplastic contamination in chicken meat by mid infrared spectroscopy and chemometrics: A feasibility study, food control, Elsevier, 2020, 1-7.

[6] Laforsch, C.; Kumar, V. B.N.; Löschel, A. L.; Imhof, K. H.; Löder, G.J. M; Analysis of microplastics of a broad size range in commercially important mussels by combining FTIR and Raman spectroscopy approaches, Environ. Pollut., Elsevier, 2020, 1-41.

[7] Liu, F. J.; Zhou, X. X.; Hao, T. L.; Liu, R.; Identification of polystyrene nanoplastics using surface enhanced Raman spectroscopy, Talanta, Elsevier, 2020, 1-6.

[8] Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, S. T.; Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, Mar. Pollut. Bull, Elsevier, 2011, 2588-2597.

[9] Karami, A.; Golieskardi, A.; Ho, B. Y.; Larat, V.; Salamatinia, B.; Microplastics in eviscerated flesh and excised organs of dried fish, 2017, 1-9.

[10] World Health Organization. 2019. Microplastics in drinking water Licence: CCBY-NC-SA3.0IGO;ISBN 978-92-4-151619-8.

[11] Bamford, H.; Arthur, C.; Baker, J.; Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris, NOAA technical memorandum NOS-OR & R-30., 2008, 9-11.

[12] Ribeiro-Claro, P.; Nolasco, M. M.; Araújo, C., Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy. In Characterization and Analysis of Microplastics, 2017; pp 119-151.

[13] Rostron, P.; Gaber, S.; Gaber, D.; Raman Spectroscopy, Review, ISSN: 2321-0869 (O) 2454-4698 (P), International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR), Volume-6, Issue-1, 2016; 49-64.

[14] Raman Spectroscopy. Retrieved from. http://www.porous-35.com/appendix-5.html (accessed 29.04.21).

[15] ภก.เมธัส ซอปิติพร. รามานสเปกโตรสโคปี: หลักการและการประยุกต์ใช้. วารสารเพื่อการวิจัยและพัฒนา องค์การเภสัชกรรม 2561; ปีที่ 25 (ฉบับที่ 1): 15-19.

[16] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Chapter 1 - A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy. In Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 1-27.

[17] Optimisation of SERS for Glucose Sensing. Retrieved from. https://www.edinst.com/optimisation-of-sers-for-glucose-sensing/ (accessed 26.04.21).

[18] Huang, Z.; Yuen, C.; Zheng, W.; Surface-enhanced raman scattering: Principles, nanostructures, fabrications, and biomedical applications, J. Innov. Opt. Health Sci., Research gate, 2012, 267-284.

[19] Schatz, C. G.; Kelly, L. K.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, J. Phys. Chem., 2003, 668-677.

[20] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Chapter 3 - Introduction to plasmons and plasmonics. In Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 121-183.

[21] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Chapter 7 - Metallic colloids and other SERS substrates. In Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 367-413.

[22] Kaliyaraj Selva Kumar, A.; Zhang, Y.; Li, D.; Compton, G. R.; A mini-review: How reliable is the drop casting technique? Electrochem. commun, Elsevier, 2020, 1-10.

[23] Mintenig, S.M.; Löder, M.G.J.; Primpke, S.; Gerdts, G.; Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources, Sci. Total Environ., Elsevier B.V., 2018, 631-635.

[24] Li, C.; Sun, S.; Zhou, C.; Hong, P.; Lv, L.; He, L.; Jiang, S.; Chen, J.; Qu, J.; Lu, Q.; In situ surface-enhanced Raman spectroscopy for detecting microplastics and nanoplastics in aquatic environments, Sci. Total Environ., Elsevier B.V., 2020, 1-8.

[25] Lee, P.; Meisel, D.; Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. J. Phys. Chem. 1982, 86, 3391-3395.

[26] Bridges, T. E.; Houlne, M. P.; Harris, J. M., Spatially resolved analysis of small particles by confocal Raman microscopy: Depth profiling and optical trapping. Analytical chemistry 2004, 76 (3), 576-584.

[27] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Chapter 4 - SERS enhancement factors and related topics. In Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 185-264.

[28] Huang, Z.; Chen, X.; Li, Y.; Chen, J.; Lin, J.; Wang, J.; Lei, J.; Chen, R., Quantitative determination of citric acid in seminal plasma by using Raman spectroscopy. Appl Spectrosc 2013, 67 (7), 757-60.

[29] Wagner, R. J. Jr.; Mount, M. E.; Giles, F. H. Jr.; 18 : Polymer Overview and Definitions, Extrusion (Second edition), William Andrew, New York, 2013; pp 209-224.

## ประวัติผู้วิจัย

นางสาววรวีร์ จันทปัชโชติ เกิดเมื่อวันที่ 12 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จ การศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนมัธยมวัดสิงห์ จังหวัดกรุงเทพฯ เมื่อปีการศึกษา 2559 เข้า ศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2560 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 86/110 หมู่ 3 ซอยเอกชัย 34 ถนน เอกชัย แขวงบางขุนเทียน เขตจอมทอง จังหวัดกรุงเทพฯ รหัสไปรษณีย์ 10150 อีเมล fern.warin@gmail.com