



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	เทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริงสำหรับการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติก	
	Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Technique for Determining Micro/Nano Plastics	
ชื่อนิสิต	นายจักรวรรดิ เรืองธัมรงค์	เลขประจำตัว 5933009423
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2562	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริงสำหรับ
การตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติก

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Technique
for Determining Micro/Nano Plastics

โดย

นายจักรวรรดิ เรืองธัมรงค์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

โครงการ เทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริงสำหรับการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติก

โดย นายจักรวรรดิ เรืองธัมรงค์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|---|------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.เฟื่องฟ้า อุ่นอบ | ประธานกรรมการ |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่นอรุณทัย | กรรมการ |
| 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพิณิจธรรม | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพิณิจธรรม)
อาจารย์ที่ปรึกษา



.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2563

Project Title Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Technique for Determining
Micro/Nano Plastics

Student Name Mr. Jukkawat Rueangthammarong Student ID 5933009423

Advisor Name Assistant Professor Prompong Pienpinijtham, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

Micro/nanoplastics are small pieces of plastic (<5 mm), which pollute the environment. Several scientists have tried to identify and quantify the micro/nanoplastics. This research proposed the method for determining polystyrene in water using surface-enhanced Raman scattering technique (SERS), which is a technique to enhance Raman signals. The enhancement of Raman signal comes from the effects of surface plasmon resonance from SERS substrate, which are silver nanoparticles (AgNPs) synthesized by a citrate-reduction method following Lee and Meisel. AgNPs were characterized using a UV-visible spectrophotometer. Polystyrene beads samples were prepared by mixing the AgNPs colloid with polystyrene beads, drying, and dissolving by organic solvents to homogenize the polystyrene beads with AgNPs. Then, the samples were measured by a Raman microscope. To determine the concentration of polystyrene beads, Raman intensity ratios of peaks at 1001 cm^{-1} (attributed to ring breathing mode of polystyrene) and 1050 cm^{-1} (attributed to C-C stretching mode of citrate, which is a stabilizer of AgNPs) were plotted versus concentrations of polystyrene beads. As a result, the detection limit of this technique for polystyrene in water is 0.1%.

Keywords: microplastics, nanoplastics, polystyrene, surface-enhanced Raman scattering

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากความอนุเคราะห์ของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พร้อมพงศ์ เพียรพิณิจธรรม อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาเอื้อเฟื้อสถานที่และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย ให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำต่าง ๆ ต่อการดำเนินงานวิจัยนี้ ตลอดจนตรวจทาน แก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความใส่ใจตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งงานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ อีกทั้งยังได้ให้ข้อคิด ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญฟ้า อุ๋นอบ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สกุลสุข อุ๋นอรุโณทัย ที่สละเวลาให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบการวิจัยและตรวจสอบแก้ไขรายงานให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ และพี่ ๆ ในห้องปฏิบัติการ Sensor Research Unit (SRU) โดยเฉพาะอย่างพี่วชิรญาณ ฌนาภานุกุล ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษา และช่วยรับฟังปัญหาในการทดลองมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ได้กรุณาถ่ายทอดความรู้ ประสบการณ์ และเทคนิคปฏิบัติการอันเป็นพื้นฐานในการทำงานวิจัยตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา จนสามารถดำเนินงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณความช่วยเหลือและกำลังใจจากครอบครัว เพื่อน ๆ รุ่นเคมี 85 และพี่ ๆ รุ่นเคมี 84 รวมถึง บุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามมา ณ ที่นี้ด้วย

ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญรูปภาพ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
1.4.1 ไมโคร/นาโนพลาสติก	2
1.4.2 รามานสแกตเตอร์ริง	3
1.4.3 เซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง	3
1.4.4 ปรากฏการณ์ coffee-ring	5
1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 2 การทดลอง	8
2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์	8
2.2 รายการสารเคมี	8
2.3 วิธีการทดลอง	8
2.3.1 การเตรียมเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซึบสเตรต	8
2.3.1.1 สังเคราะห์ silver nanoparticles	8
2.3.1.2 หาลักษณะเฉพาะของ silver nanoparticles	9
2.3.2 การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก	9
2.3.2.1 เตรียมไมโคร/นาโนพลาสติกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	9

2.3.3	การบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์	11
บทที่ 3	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	13
3.1	การเตรียมเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซ์สเตรต	13
3.2	การตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง	14
บทที่ 4	สรุปผลการทดลอง	19
4.1	สรุปผลการทดลอง	19
4.2	เป้าหมายในอนาคต	19
	บรรณานุกรม	20
	ประวัติผู้วิจัย	23

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 ข้อดีและข้อจำกัดของเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ไมโครพลาสติก^[20]

7

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 ตัวอย่างรามานสเปกตรัม ^[11]	3
รูปที่ 2 เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ ^[13]	4
รูปที่ 3 เซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง	4
รูปที่ 4 ปรางค์การณ coffee ring ^[16]	5
รูปที่ 5 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยด-แห้ง	9
รูปที่ 6 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยด-แห้งโดยให้ความร้อน	10
รูปที่ 7 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีใช้ตัวทำละลายอินทรีย์	11
รูปที่ 8 แผนผังการทดลองในงานวิจัยนี้	12
รูปที่ 9 (a) silver nanoparticles, (b) สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของ silver nanoparticles	13
รูปที่ 10 (a) ตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดเตรียมบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์, (b) เลนส์ใกล้วัตถุของเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์, (c) ภาพของตัวอย่างที่ได้จากเลนส์ใกล้ตา	14
รูปที่ 11 รามานสเปกตรัมของ (a) สารแขวนลอยเม็ดพอลิสไตรีนผสมกับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles, (b) สารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนและ (c) คอลลอยด์ของ silver nanoparticles	15
รูปที่ 12 รามานสเปกตรัมของสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่ความเข้มข้น 0.1 % จากการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี (a) หยด-แห้ง, (b) หยด-แห้งโดยให้ความร้อน, (c) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เอทิลอะซิเตทและ (d) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์อะซิโตน	16
รูปที่ 13 อัตราส่วนของความสูงพีคบริเวณ 1001 cm^{-1} และ 1050 cm^{-1} ที่ความเข้มข้นของเม็ดพอลิสไตรีนต่าง ๆ กัน โดยเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี (a) หยด-แห้ง, (b) หยด-แห้งโดยให้ความร้อน, (c) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เอทิลอะซิเตทและ (d) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์อะซิโตน	17

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ไมโคร/นาโนพลาสติก (micro/nanoplastics) เป็นชิ้นส่วนพลาสติกขนาดเล็กที่เกิดจากการย่อยสลายของบรรจุภัณฑ์ที่ผลิตจากพลาสติก กระบวนการย่อยสลายพลาสติกเหล่านี้เกิดจากการเสียดสีระหว่างพื้นผิวของบรรจุภัณฑ์ที่ผลิตจากพลาสติกกับสภาพแวดล้อม เช่น น้ำ ลม และทราย อีกทั้งยังสามารถถูกเร่งได้โดยรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากดวงอาทิตย์^[1] ชิ้นส่วนพลาสติกขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจะมีขนาด 0.001–5000 ไมโครเมตร โดยเรียกพลาสติกที่มีขนาดตั้งแต่ 0.1–5000 ไมโครเมตร ว่า “ไมโครพลาสติก” และพลาสติกที่มีขนาด 0.001–0.1 ไมโครเมตร ว่า “นาโนพลาสติก”^[2] ไมโคร/นาโนพลาสติกเหล่านี้จะกลายเป็นสารแขวนลอยปะปนอยู่ในแหล่งน้ำต่าง ๆ จากงานวิจัยของ Eriksen, M. และคณะ^[3] ที่ใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการคำนวณ ประเมินการว่าพลาสติกที่ตกค้างอยู่ภายใต้ท้องทะเลมีปริมาณสูงถึง 268,940 ตัน^[3] แบ่งเป็นพอลิโพรพิลีน (polypropylene) ร้อยละ 47 พอลิเอทิลีน (polyethylene) ร้อยละ 42 พอลิสไตรีน (polystyrene) ร้อยละ 6 และชนิดอื่น ๆ อีกร้อยละ 5^[4] เมื่อพลาสติกข้างต้นเริ่มเข้าสู่กระบวนการย่อยสลายกลายเป็นไมโคร/นาโนพลาสติก ไมโคร/นาโนพลาสติกเหล่านี้จะถูกแพลงก์ตอนและสัตว์น้ำขนาดเล็กกินเป็นอาหาร ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารของมนุษย์ ไมโคร/นาโนพลาสติกเป็นสารมลพิษที่ตกค้างยาวนานซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสิ่งแวดล้อม^[5] จากปัญหาเหล่านี้ส่งผลให้นักวิจัยจำนวนมากเริ่มพยายามตรวจวัดปริมาณของไมโคร/นาโนพลาสติกในสิ่งแวดล้อม และแหล่งน้ำต่าง ๆ

Hidalgo-Ruz, V. และคณะ^[5] ได้ทำการตรวจวัดปริมาณไมโครพลาสติกในแหล่งน้ำโดยการใช้อัตราที่มีรูพรุนขนาดเล็กในการกรองเอาไมโครพลาสติกออกมาจากน้ำตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์ ซึ่งตาข่ายที่ใช้ในการกรองไมโครพลาสติกนั้นมีความละเอียดไม่เพียงพอที่จะกรองเอาไมโครพลาสติกที่มีขนาดเล็กกว่า 53 ไมโครเมตร ออกมาจากแหล่งน้ำได้

Frere, L. และคณะ^[6] ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและพิสูจน์เอกลักษณ์ของพลาสติกที่มีขนาด 0.1–5 มิลลิเมตร จากผิวน้ำทะเลด้วยเทคนิครามานสแกตเตอร์ริง พบว่าเทคนิครามานสแกตเตอร์ริงสามารถระบุชนิดของพลาสติกได้ แต่ความถูกต้องของการระบุชนิดจะลดลงเมื่อพลาสติกมีขนาดเล็กลง

Araujo, C. F. และคณะ^[7] ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไมโครพลาสติกที่มีขนาดเล็กกว่า 20 ไมโครเมตร ด้วยเทคนิครามานสแกตเตอร์ริง พบว่าสัญญาณรามานที่วิเคราะห์ได้มีความเข้มของสัญญาณต่ำ

จากงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง พบว่าเทคนิครามานสแกตเตอร์ริงมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์พลาสติกขนาดใหญ่ แต่ขาดความสามารถในการวิเคราะห์พลาสติกขนาดเล็กเนื่องจากสัญญาณรามานที่ได้มีความเข้มของสัญญาณต่ำ ผู้วิจัยจึงสนใจใช้เทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงในการวิเคราะห์พลาสติกขนาดเล็กกว่า 10 ไมโครเมตร

เทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง (surface enhanced Raman scattering, SERS) เป็นเทคนิคที่อาศัยอิทธิพลของเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (surface plasmon resonances, SPR) จากซับสเตรต ที่มีโครงสร้างเป็นโลหะขนาดในช่วงนาโนเมตร เพื่อเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามาน ให้สามารถวิเคราะห์สารที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้ เทคนิคนี้จึงมีความเหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติก^[8]

ดังนั้น งานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจพัฒนาวิธีตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกในเชิงปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

ตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกในเชิงปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

วิธีการที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกในเชิงปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง

1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.4.1 ไมโคร/นาโนพลาสติก

พลาสติก คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ประกอบด้วยโมเลกุลย่อยซ้ำ ๆ กัน ต่อกันเป็นสายยาว^[9] ใช้สำหรับทำสิ่งของต่าง ๆ เช่น บรรจุภัณฑ์อาหาร และเครื่องดื่ม ชิ้นส่วนพลาสติกขนาดเล็กที่มีขนาด 0.1–5000 ไมโครเมตร เรียกว่า “ไมโครพลาสติก” และพลาสติกที่มีขนาด 0.001–0.1 ไมโครเมตร ว่า “นาโนพลาสติก”^[2]

ไมโครพลาสติกแบ่งออกเป็น 2 จำพวกตามลักษณะของการกำเนิด ได้แก่ ไมโครพลาสติกปฐมภูมิ (primary microplastic) และไมโครพลาสติกทุติยภูมิ (secondary microplastic)

- ไมโครพลาสติกปฐมภูมิ

พลาสติกชนิดนี้ถูกผลิตมาให้มีขนาดเล็กเพื่อใช้งานสำหรับวัตถุประสงค์บางอย่าง และมักพบไมโครพลาสติกปฐมภูมิในผลิตภัณฑ์ที่ชำรุดและคุณภาพ เช่น ผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดใบหน้าที่อ้างสรรพคุณว่ามีเม็ดสครับ

- ไมโครพลาสติกทุติยภูมิ

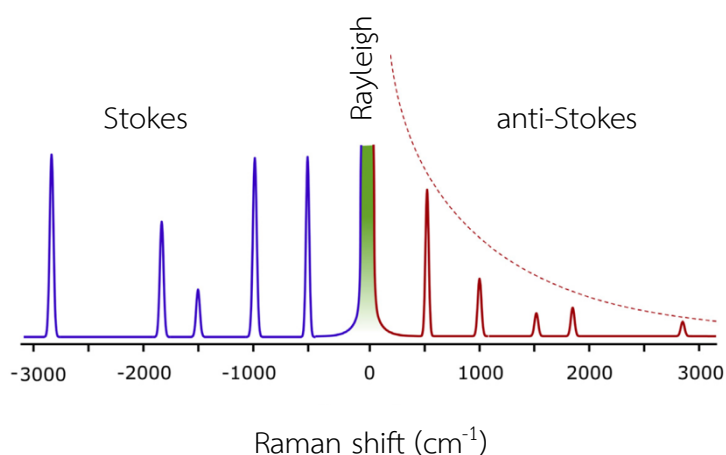
เป็นชิ้นส่วนพลาสติกขนาดเล็กที่เกิดจากการย่อยสลายของบรรจุภัณฑ์ที่ผลิตจากพลาสติก กระบวนการย่อยสลายพลาสติกเกิดจากการเสียดสีระหว่างพื้นผิวของบรรจุภัณฑ์กับสภาพแวดล้อม เช่น น้ำ ลม และทราย^[1, 10]

1.4.2 รามานสแกตเตอร์ริง

รามานสแกตเตอร์ริงเป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับการสั่น (vibrational spectroscopy technique) อาศัยการสั่นของพันธะเพื่อให้เกิดการกระเจิงแสงแบบไม่ยืดหยุ่น แสงที่กระเจิงกลับมาอาจมีความถี่เพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ หากแสงที่กระเจิงกลับมาที่มีความถี่ลดลงจะเรียกว่า Stokes shift ในทางกลับกันแสงที่กระเจิงกลับมาแล้วมีความถี่เพิ่มขึ้นจะเรียกว่า anti-Stokes shift

ความเข้มของสัญญาณ (intensity) ของการตรวจวัดจะขึ้นกับความสามารถในการเกิดขั้ว (polarizability) ของโมเลกุล โดยปกติแล้ว ความเข้มของสัญญาณของ Stokes shift จะมีความเข้มมากกว่า anti-Stokes shift (รูปที่ 1) เนื่องจากกฎการเลือก (selection rule) และหลักการกระจายของ Maxwell-Boltzmann

เนื่องจากเทคนิครามานสแกตเตอร์ริงอาศัยการสั่นของพันธะในการวิเคราะห์ จึงส่งผลให้เทคนิคนี้มีความจำเพาะในการวิเคราะห์และสามารถทำซ้ำได้ อีกทั้งไม่ได้รับผลกระทบจากน้ำ เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมีสภาพขั้วสูงจึงส่งผลให้มีความสามารถในการเกิดขั้วต่ำ การประยุกต์ใช้เทคนิคนี้ทางด้านคุณภาพวิเคราะห์สามารถทำได้ดี เนื่องจากรามานสเปกตรัมสามารถบ่งบอกความเป็นเอกลักษณ์ต่าง ๆ ของโมเลกุลได้ ทางด้านของปริมาณวิเคราะห์ยังเป็นอีกหนึ่งความท้าทายของเทคนิคนี้ แต่ก็มีนักวิจัยจำนวนมากประสบความสำเร็จในการใช้เทคนิครามานสแกตเตอร์ริงสำหรับวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยใช้เทคนิคเสริมของรามานสแกตเตอร์ริงที่ชื่อว่าเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง^[11]



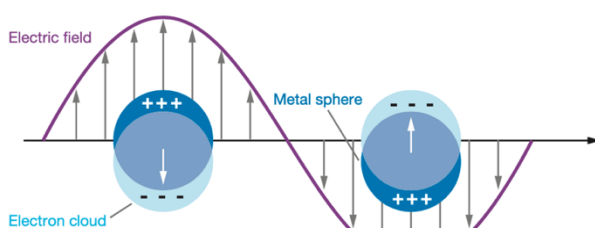
รูปที่ 1 ตัวอย่างรามานสเปกตรัม^[11]

1.4.3 เซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง

เซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามาน ความสามารถในการเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามานมาจากอันตรกิริยาทางแม่เหล็กไฟฟ้า

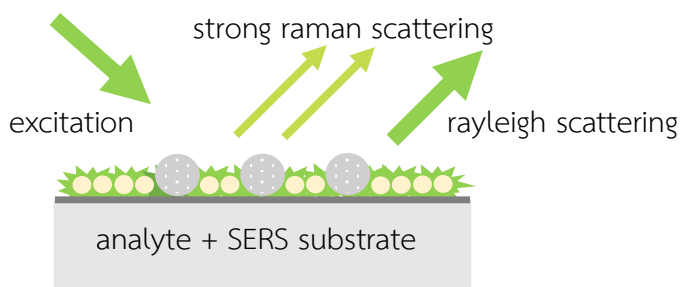
(electromagnetic interaction) ระหว่างโลหะที่เป็นซัสเตรต และแสง รู้จักกันทั่วไปว่า เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ (surface plasmon resonances, SPR)

เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์เป็นผลของการแกว่งกวัด (oscillation) ของอิเล็กตรอน (electron) ที่อยู่บริเวณผิวของโลหะ จากการที่โลหะได้รับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอก เมื่อความถี่ของการแกว่งกวัดมีค่าเท่ากับค่าของความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ได้รับจะเกิดการสั่นพ้อง (resonance) ส่งผลให้บริเวณผิวของโลหะเกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความเข้มสูง (รูปที่ 2) สนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของสารตัวอย่าง ซึ่งทำให้ความเข้มของสัญญาณรามานของสารตัวอย่างที่ติดกับผิวของโลหะมีค่ามากกว่าสัญญาณรามานที่เกิดจากโมเลกุลของสารตัวอย่างเกิดอันตรกิริยากับแสงโดยตรงดังในเทคนิครามานสแกตเตอริง^[12, 13]



รูปที่ 2 เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์^[13]

การอาศัยอิทธิพลของเซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์เพื่อเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามานโมเลกุลของสารที่ต้องวิเคราะห์ต้องเกิดการดูดซับกับซัสเตรตหรืออยู่ห่างจากซัสเตรตไม่เกิน 10 นาโนเมตร (รูปที่ 3)^[14]



รูปที่ 3 เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง

เซอร์เฟซเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริงซัสเตรตเป็นโครงสร้างของโลหะที่มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตรซึ่งสามารถเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามานได้ แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ metallic colloid, planar substrate และ metal electrode

- metallic colloid

มีลักษณะเป็น nanoparticles แขนงลอยอยู่ในรูปคอลลอยด์ นิยมใช้ทองและเงินในการสังเคราะห์เป็น nanoparticles ชั้นสเตรตชนิดนี้สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายในห้องปฏิบัติการ มีความสามารถในการขยายสัญญาณรามานได้ดี

- planar substrate

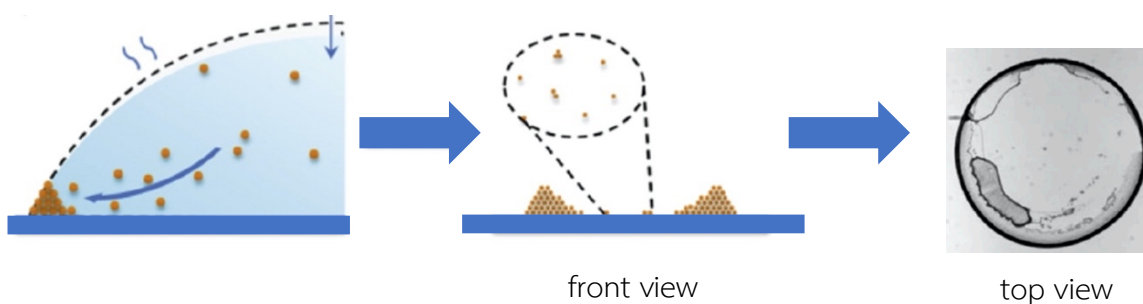
ชั้นสเตรตชนิดนี้เตรียมโดยกระบวนการ physical vapor deposition (PVD) มีลักษณะเป็น nanoparticles/nanostructures ที่จัดเรียงอยู่บนพื้นผิว เช่น กระจก ซิลิคอน และโลหะอื่น ๆ

- metal electrode

เป็นชั้นสเตรตประเภทแรกที่เกิดขึ้นพร้อมกับเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ มีลักษณะเป็นพื้นผิวของโลหะที่มีความขรุขระ เช่น เงิน ในปัจจุบันนี้ไม่นิยมใช้ชั้นสเตรตชนิดนี้ เนื่องจากมีความสามารถในการขยายสัญญาณรามานต่ำ^[15]

1.4.4 ปรากฏการณ์ coffee-ring

เมื่อหยดของของเหลวแห้งบนพื้นผิวของแข็ง อนุภาคที่ไม่สามารถระเหยได้ที่กระจายตัวอยู่ในของเหลว จะกระจายตัวไปที่บริเวณขอบของของเหลว เนื่องจากเมื่อของเหลวระเหยแรงดึงผิวจะส่งผลให้ทิศทางการไหลของของเหลวมีทิศไปที่ขอบของของเหลว อนุภาคที่อยู่ภายในของเหลวจึงเคลื่อนที่ตามทิศของของเหลวด้วย และเมื่อหยดของของเหลวแห้งจะเกิดเป็นคราบของอนุภาค มีลักษณะคล้ายหยดของกาแฟหลังแห้ง^[16]



รูปที่ 4 ปรากฏการณ์ coffee ring^[16]

1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ที่ผ่านมา มีนักวิจัยจำนวนมากพยายามที่จะทำการวิเคราะห์ไมโคร/นาโนพลาสติกทั้งในแง่ของปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์ ไม่ว่าจะเป็นการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ หรือการวิเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเคมี เช่น

Hidalgo-Ruz, V. และคณะ^[5] ได้ทำการตรวจวัดปริมาณไมโครพลาสติกในแหล่งน้ำโดยการใส่ตาข่ายที่มีรูพรุนขนาดเล็กในการกรองเอาไมโครพลาสติกออกมาจากน้ำตัวอย่าง เพื่อทำการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากความหนาแน่นว่าเป็นพลาสติกชนิดใด ซึ่งตาข่ายที่ใช้ในการกรองไมโครพลาสติกนั้นมีความละเอียดไม่เพียงพอที่จะกรองเอาไมโครพลาสติกที่มีขนาดเล็กกว่า 53 ไมโครเมตร ออกมาจากแหล่งน้ำได้ จึงวิเคราะห์ได้เฉพาะพลาสติกที่มีขนาดใหญ่

Frere, L. และคณะ^[6] ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและพิสูจน์เอกลักษณ์ของพลาสติกที่มีขนาด 0.1–5 มิลลิเมตร จากผิวน้ำทะเลด้วยเทคนิครามานสแกตเตอร์ริง พบว่าเทคนิครามานสแกตเตอร์ริงสามารถระบุชนิดของพลาสติกได้ แต่ความถูกต้องของการระบุชนิดจะลดลงเมื่อพลาสติกมีขนาดเล็กลง

Araujo, C. F. และคณะ^[7] ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไมโครพลาสติกที่มีขนาดเล็กกว่า 20 ไมโครเมตร ด้วยเทคนิครามานสแกตเตอร์ริง พบว่าสัญญาณรามานที่วิเคราะห์ได้มีความเข้มของสัญญาณต่ำ

Song, Y. K. และคณะ^[17] ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพลาสติกที่มีขนาดมากกว่า 50 ไมโครเมตร จากผิวน้ำทะเลด้วยเทคนิคฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy) พบว่าบริเวณผิวน้ำทะเลมีพอลิอะคริเลตและพอลิสไตรีนอยู่ร้อยละ 81 และ 11 ตามลำดับ

Majewsky, M. และคณะ^[18] ทำการวิเคราะห์ปริมาณของพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีนจากแหล่งน้ำเสียด้วยเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุโดยใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก-ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (thermogravimetric analysis-differential scanning calorimeter, TGA-DSC) ค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ในเชิงปริมาณของพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีนอยู่ที่ 5% และ 2.5% ตามลำดับ

Dumichen, E. และคณะ^[19] ทำการวิเคราะห์ปริมาณของพอลิเอทิลีนด้วยเทคนิคการสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) ค่าต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ในเชิงปริมาณของพอลิเอทิลีนอยู่ที่ 1%

Shim, W. J. และคณะ^[20] ได้ทำการสรุปข้อดีและข้อจำกัดของการวิเคราะห์ไมโครพลาสติกด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังตารางที่ 1

จากงานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องจะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์พลาสติกสามารถทำได้เฉพาะพลาสติกที่มีขนาดใหญ่ ไมโคร/นาโนพลาสติกที่มีขนาดเล็กและมีความเข้มข้นต่ำ ๆ ยังไม่สามารถวิเคราะห์ได้อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์หาปริมาณของพลาสติกควรจะคำนึงถึงไมโคร/นาโนพลาสติกขนาดเล็กเหล่านี้ด้วย

ตารางที่ 1 ข้อดีและขีดจำกัดของเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ไมโครพลาสติก^[20]

เทคนิค	ข้อดี	ขีดจำกัด
กล้องจุลทรรศน์ (microscopy)	<ol style="list-style-type: none"> 1. ง่าย 2. รวดเร็ว 3. เป็นวิธีพื้นฐาน 	<ol style="list-style-type: none"> 1. ไม่สามารถระบุชนิดของพลาสติก 2. มีโอกาสผิดพลาดสูง 3. มีโอกาสที่จะละลายพลาสติกที่มีลักษณะโปร่งแสง 4. ไม่สามารถระบุองค์ประกอบของพลาสติกได้
รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)	<ol style="list-style-type: none"> 1. สามารถระบุชนิดของพลาสติก 2. สามารถระบุองค์ประกอบของพลาสติก 3. ไม่มีความผิดพลาดที่เกิดจากสารที่มีสมบัติคล้ายกับพลาสติก 	<ol style="list-style-type: none"> 1. มีโอกาสที่จะละลายพลาสติกที่มีลักษณะโปร่งแสง 2. เป็นการวิเคราะห์กลุ่มตัวอย่าง 3. ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน 4. อาจเกิดการรบกวนจากเม็ดสีที่ผสมอยู่ในพลาสติก
ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)	<ol style="list-style-type: none"> 1. วิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง 2. สามารถวิเคราะห์พลาสติกที่มีขนาดใหญ่กว่า 10 มิลลิเมตร 3. ไม่มีความผิดพลาดที่เกิดจากสารที่มีสมบัติคล้ายกับพลาสติก 	<ol style="list-style-type: none"> 1. ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์สูง 2. ใช้เวลาในการวิเคราะห์นาน
วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ (thermal analysis)	<ol style="list-style-type: none"> 1. สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างพร้อมกับสารเติมแต่งได้ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. ทำลายสารตัวอย่าง 2. พลาสติกที่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มีจำนวนน้อย 3. ได้ข้อมูลที่วิเคราะห์ยาก

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) ยี่ห้อ Thermo Scientific™ รุ่น Genesys 10S UV-Vis spectrophotometer
2. เครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ (Raman spectrometer) ยี่ห้อ Thermo Scientific™ รุ่น DXR™ Raman microscope
3. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (hot plate and stirrer)
4. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AE 240
5. เครื่องเขย่าสาร (vortex mixer) ยี่ห้อ Scientific Industries รุ่น G560E

2.2 รายการสารเคมี

1. ซิลเวอร์ไนเตรท (silver nitrate)
2. ไตรโซเดียมซิเตรท (trisodium citrate)
3. เม็ดพอลิสไตรีน (polystyrene beads) ขนาด 1.1 ไมโครเมตร
4. เอทิลอะซิเตท (ethyl acetate)
5. อะซิโตน (acetone)
6. น้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง (Milli-Q water)

2.3 วิธีการทดลอง

วิธีการทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การเตรียมเซอร์เฟสแอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซ์สเตรต การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก และการบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์

2.3.1 การเตรียมเซอร์เฟสแอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซ์สเตรต

2.3.1.1 สังเคราะห์ silver nanoparticles

ใช้วิธีของ Lee, P. และคณะ^[21] โดยมีขั้นตอนดังนี้ ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 90 มิลลิกรัม ในน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง 500 มิลลิลิตร และต้มให้เดือด เติมสารละลายไตรโซเดียมซิเตรทความเข้มข้น 1%(w/v) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ที่ละลาย จากนั้นต้มต่ออีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เก็บคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ที่สังเคราะห์ได้ในภาชนะที่บดแสง การทดลองในส่วนนี้ทำสำหรับการหาลักษณะเฉพาะ และเพื่อใช้ในการทดลองขั้นต่อไป

2.3.1.2 หาลักษณะเฉพาะของ silver nanoparticles

เจือจางคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ที่สังเคราะห์ได้ด้วยน้ำบริสุทธิ์ คุณภาพสูง 25 เท่า นำคอลลอยด์ที่เจือจางแล้วบรรจุลงใน quartz cuvette และบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ กำหนดค่า data interval เท่ากับ 1 นาโนเมตร

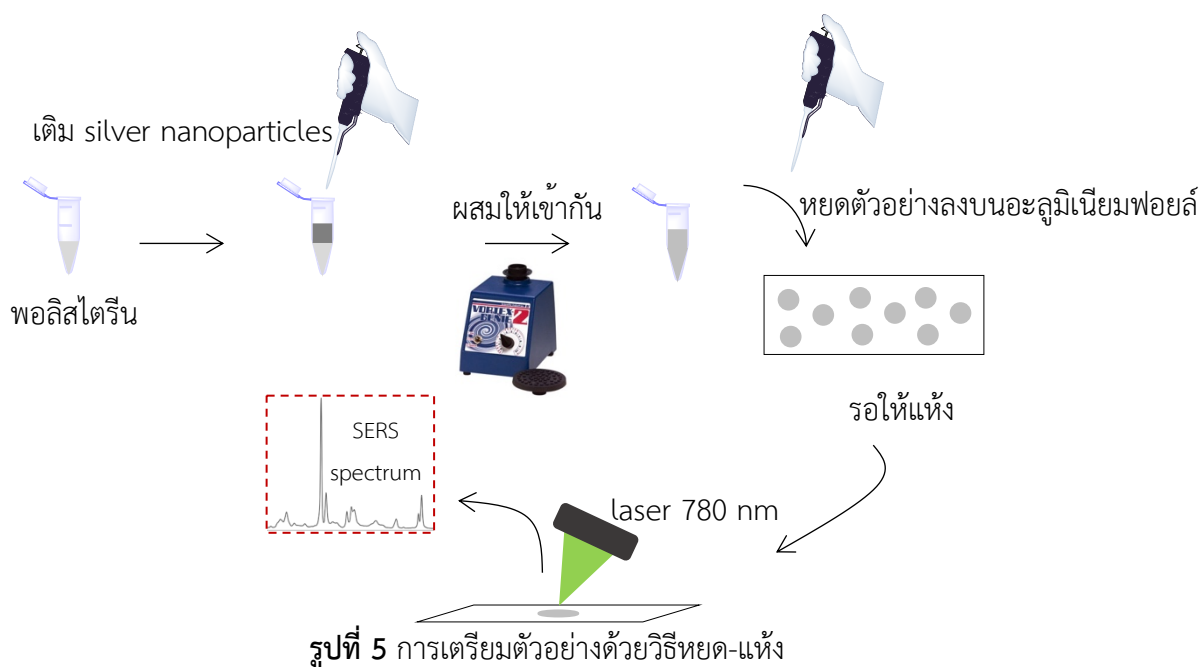
2.3.2 การเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติก

2.3.2.1 เตรียมไมโคร/นาโนพลาสติกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

เจือจางสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนขนาด 1.1 ไมโครเมตร ความเข้มข้น 10%(w/w) ด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูงให้มีความเข้มข้น 0.00001%, 0.0001%, 0.001%, 0.01, 0.1% และ 1% จากนั้นนำสารแขวนลอยที่ได้ไปเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ

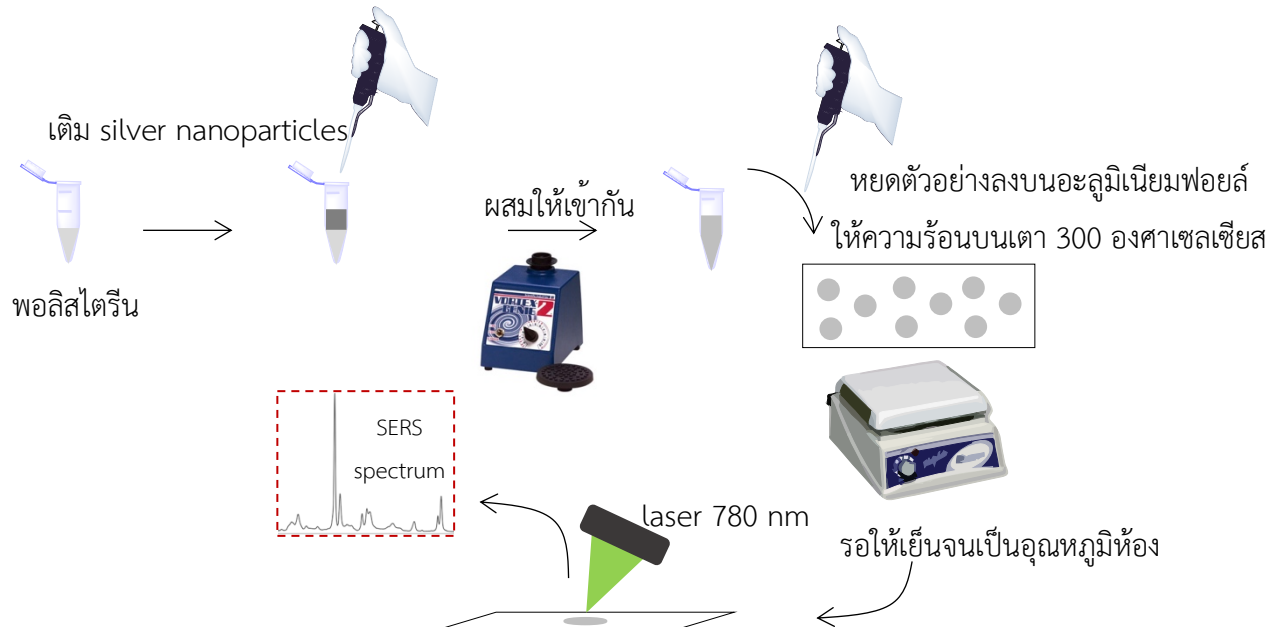
- หยด-แห้ง

ผสมคอลลอยด์ของ silver nanoparticles กับสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องเขย่าสาร หยดสารผสมที่ได้ลงบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ รอให้แห้ง จากนั้นนำไปบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์



- หยด-แห้งโดยให้ความร้อน

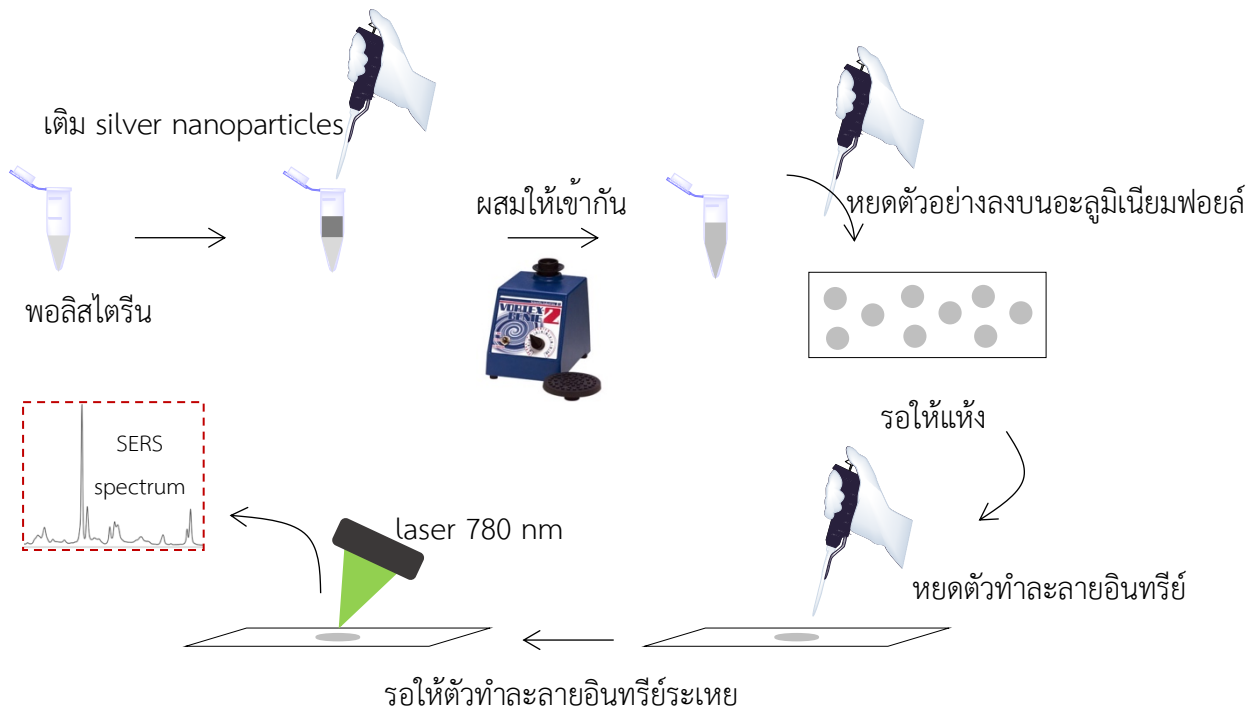
ผสมคอลลอยด์ของ silver nanoparticles กับสารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไร์นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องเขย่าสาร หยดสารผสมที่ได้ลงบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที รอจนกระทั่งกระจกสไลด์เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์



รูปที่ 6 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยด-แห้งโดยให้ความร้อน

- ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์

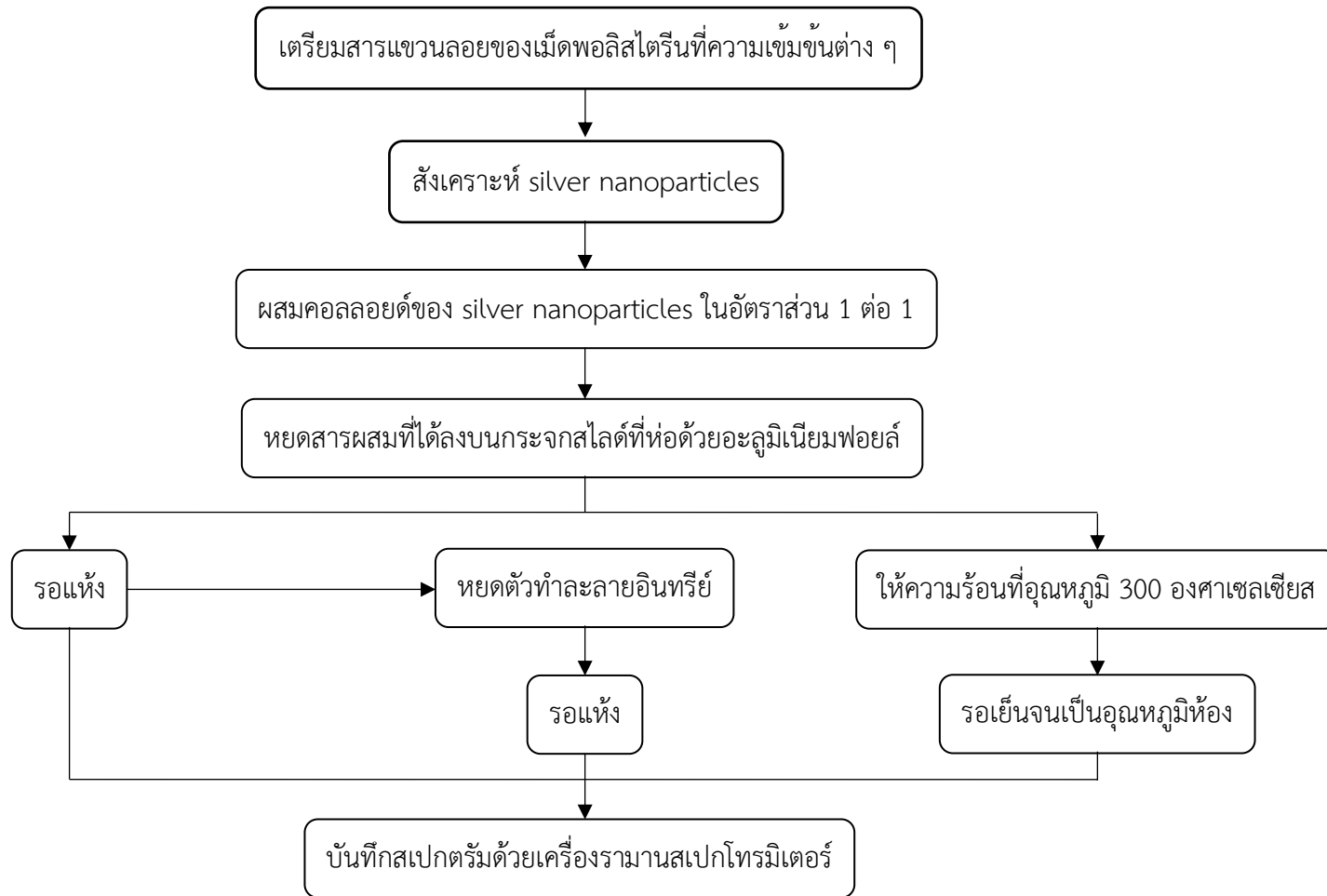
ผสมคอลลอยด์ของ silver nanoparticles กับสารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไร์นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องเขย่าสาร หยดสารผสมที่ได้ลงบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ รอให้แห้ง หยดตัวทำละลายอินทรีย์ (ที่ใช้ในการทดลองนี้ได้แก่ เอทิลอะซิเตทและอะซิโตน) ลงบนสารผสมที่แห้งแล้ว รอจนกระทั่งตัวทำละลายอินทรีย์ระเหยหมด ทำซ้ำอีก 2 ครั้ง จากนั้นนำไปบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์



รูปที่ 7 การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีใช้ตัวทำละลายอินทรีย์

2.3.3 การบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

บันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ โดยใช้แสงเลเซอร์กระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 780 นาโนเมตร กำลัง 14 มิลลิวัตต์ ช่องรับแสงแบบ slits ขนาด 50 ไมโครเมตร กำลังขยายของเลนส์ใกล้วัตถุเท่ากับ 10 เท่า กำหนด collect exposure time เท่ากับ 2 วินาทีและ exposure number เท่ากับ 64 ทำการประมวลผลสเปกตรัมที่บันทึกได้ด้วยโปรแกรม OMNIC โดยปราศจากการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยเทคนิคใด ๆ แต่ละตัวอย่างบันทึกสเปกตรัมจากหยดตัวอย่างจำนวน 9 หยด แต่ละหยดบันทึกสเปกตรัมจำนวน 3 สเปกตรัม รวมทั้งสิ้น 27 สเปกตรัมต่อ 1 ตัวอย่าง



รูปที่ 8 แผนผังการทดลองในงานวิจัยนี้

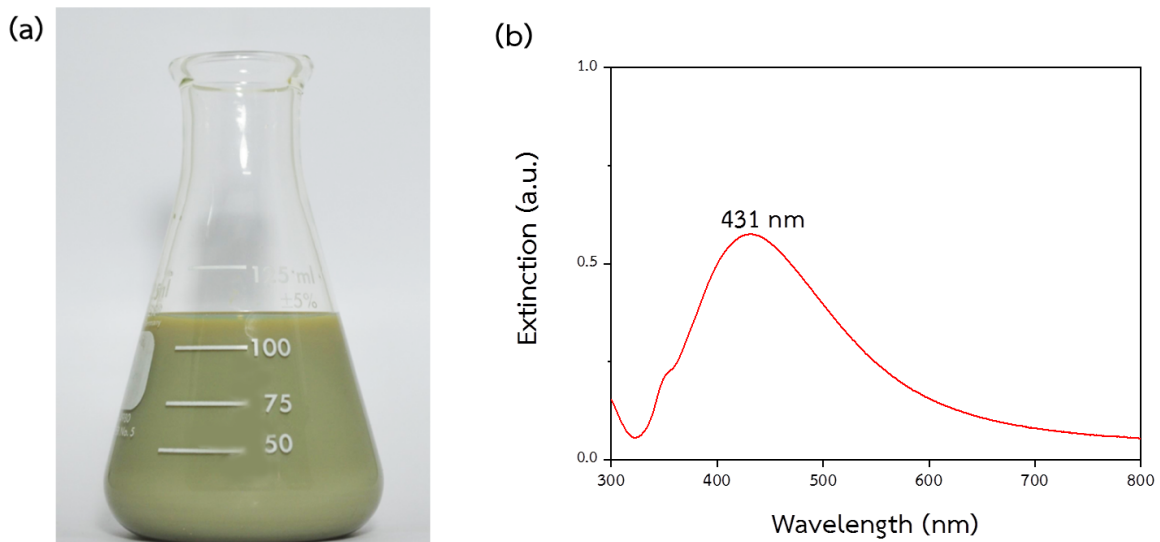
บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ผลของการทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ผลการทดลองเตรียมเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซ์สเตรต และผลการทดลองการตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริง

3.1 การเตรียมเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซ์สเตรต

วิธีสังเคราะห์ silver nanoparticles ของ Lee, P. และคณะ^[21] ใช้ไตรโซเดียมซิติเรทสำหรับรีดิวซ์ซิลเวอร์ไอออนและใช้เป็นตัวช่วยเสถียร ในกระบวนการสังเคราะห์เมื่อสารละลายเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นคอลลอยด์ขุ่นสีเหลืองแกมเขียวแสดงถึง silver nanoparticles ที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 9a เมื่อนำคอลลอยด์ของ silver nanoparticles ที่สังเคราะห์ได้ไปหาลักษณะเฉพาะด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าได้ผลทดลองดังรูปที่ 9b

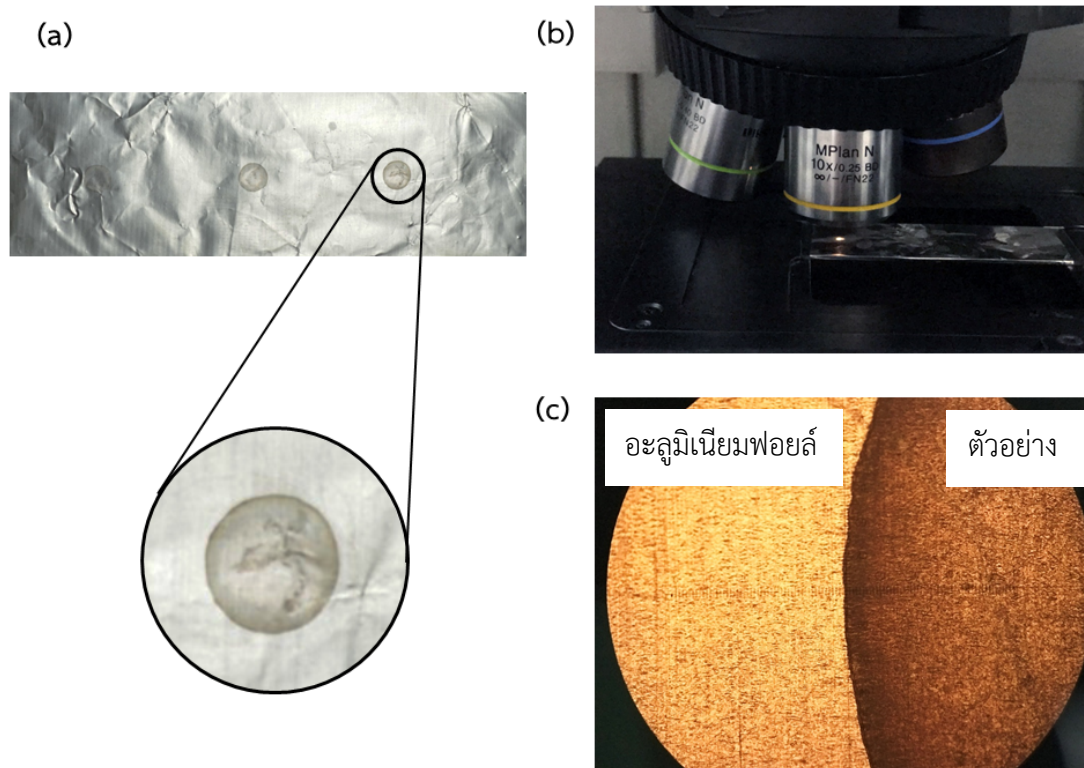


รูปที่ 9 (a) silver nanoparticles, (b) สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของ silver nanoparticles

จากรูปที่ 9b จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ silver nanoparticles มีค่า extinction สูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 431 นาโนเมตร แสดงถึงขนาดของ silver nanoparticles ที่เกิดขึ้นมีค่าประมาณ 60 นาโนเมตร^[22]

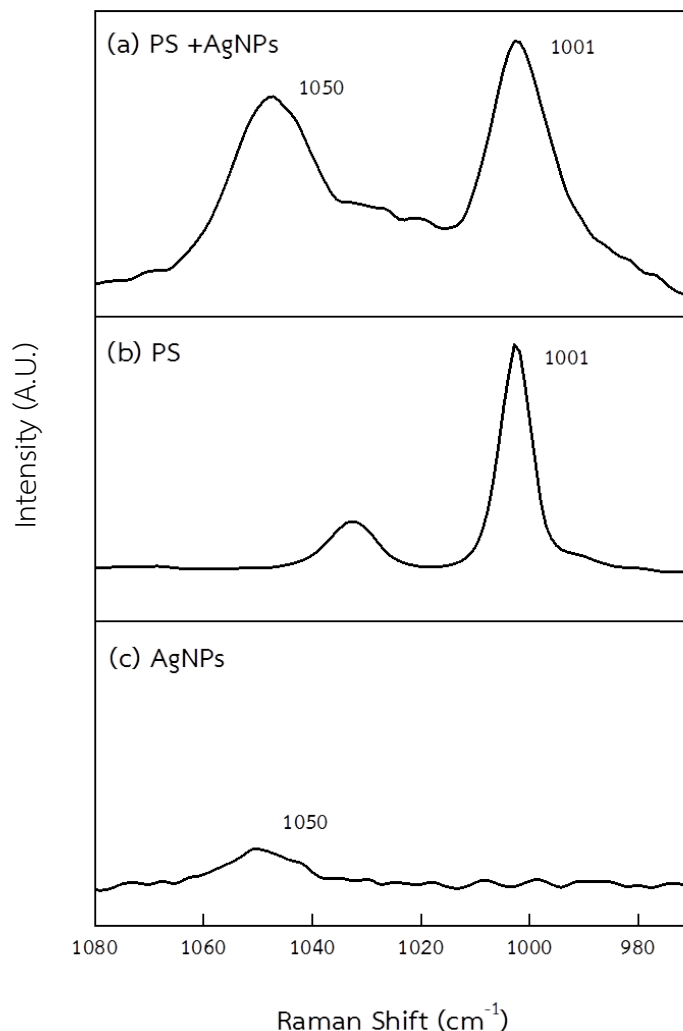
3.2 การตรวจวัดไมโคร/นาโนพลาสติกด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง

งานวิจัยนี้ใช้สารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนขนาด 1.1 ไมโครเมตร ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นตัวแทนของตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติกที่อาจพบตามธรรมชาติ เพื่อหาวิธีที่ดีที่สุดสำหรับการเตรียมตัวอย่างเพื่อการตรวจวัดด้วยเทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริง ตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดเตรียมบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ดังรูปที่ 10a จากนั้นนำไปบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์โดยใช้เลนส์ใกล้วัตถุที่มีกำลังขยายเท่ากับ 10 เท่า ดังรูปที่ 10b



รูปที่ 10 (a) ตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดเตรียมบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์, (b) เลนส์ใกล้วัตถุของเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์, (c) ภาพของตัวอย่างที่ได้จากเลนส์ใกล้ตา

จากรูปที่ 10a และ 10c สังเกตได้ว่าบริเวณขอบของตัวอย่างมีลักษณะเป็นเส้นสีเข้ม เส้นสีเข้มนี้เกิดขึ้นจากอนุภาคต่าง ๆ ในของเหลวกระจายตัวไปที่ขอบของหยดของเหลว ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเรียกว่า coffee-ring effect^[16] ในการบันทึกสเปกตรัมของตัวอย่างจะต้องสุ่มบันทึกบริเวณเส้นสีเข้มดังกล่าว

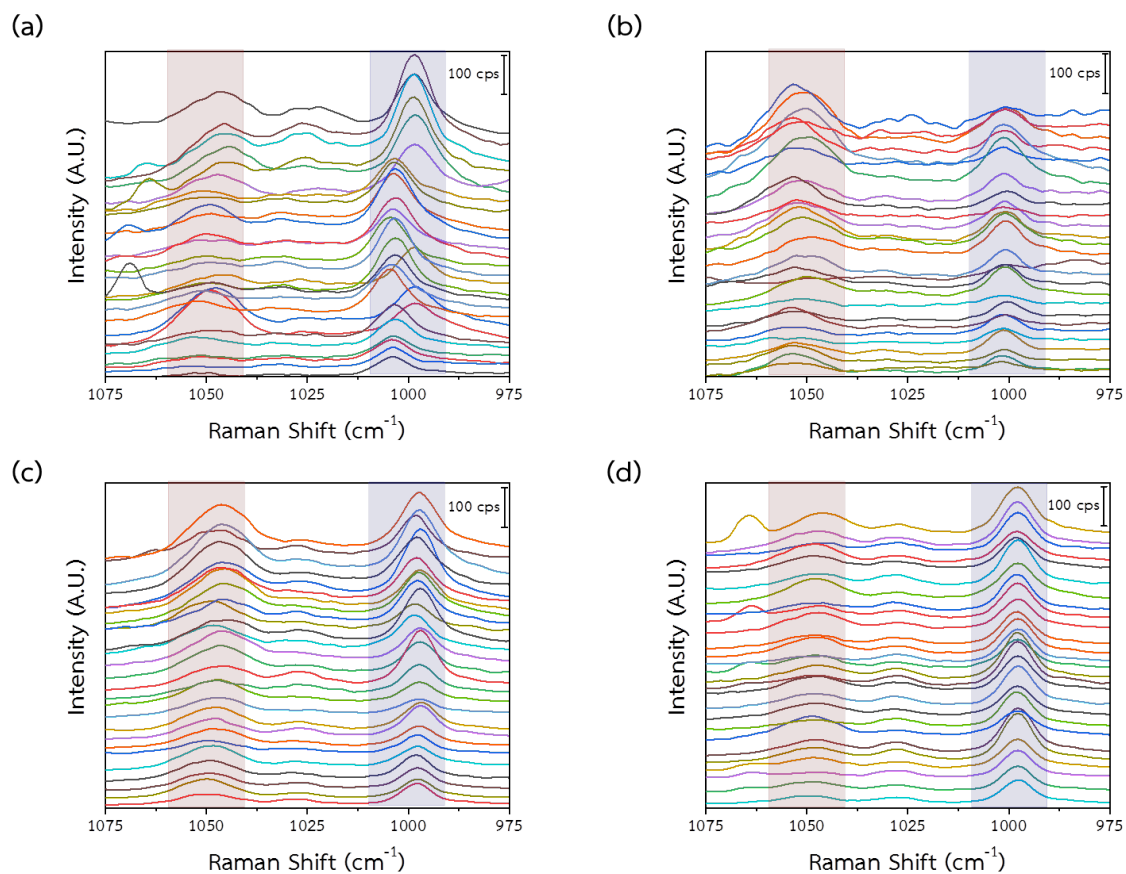


รูปที่ 11 รามานสเปกตรัมของ (a) สารแขวนลอยเม็ดพอลิस्टาไรีนผสมกับคอลลอยด์ของ silver nanoparticles, (b) สารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไรีน และ (c) คอลลอยด์ของ silver nanoparticles

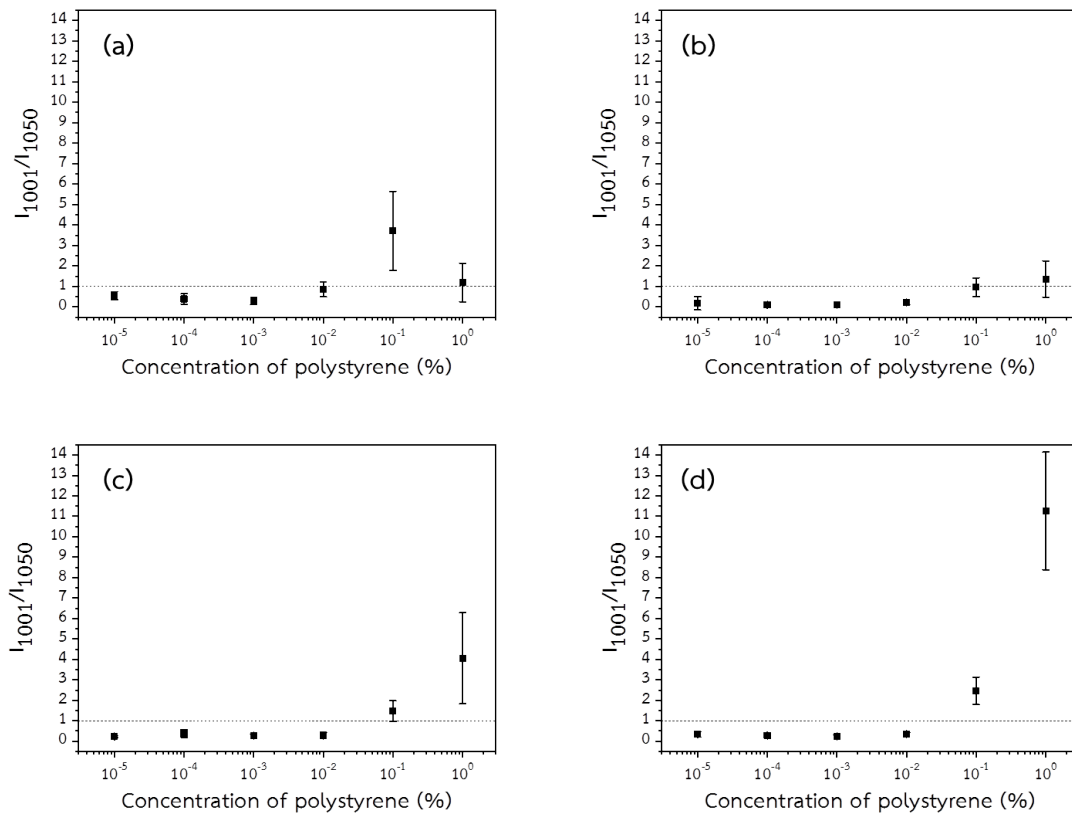
เทคนิคเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริงเป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามานในการวิเคราะห์ปริมาณของเม็ดพอลิस्टาไรีนด้วยเทคนิคนี้ จะต้องใช้ silver nanoparticles ทำหน้าที่เป็นเซอร์เฟสเอนฮานซ์รามานสแกตเตอริงซึบสเตรตเพื่อเพิ่มความเข้มของสัญญาณในการตรวจวัด และ silver nanoparticles ที่สังเคราะห์ตามวิธีของ Lee, P. และคณะนี้ยังมีข้อดีอีกประการหนึ่งคือ สามารถใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ได้อีกด้วย เนื่องจากซีเตรทซึ่งเป็นสารช่วยเสถียรของ silver nanoparticles ที่ให้พีคบริเวณ 1050 cm⁻¹ ของ C-C stretching mode^[23] (รูปที่ 11c) และในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดจะใส่อัตราส่วนของ silver nanoparticles ในปริมาณที่เท่ากันเสมอ

ในการตรวจวัดตัวอย่างจะมีพีคที่สำคัญอยู่ 2 พีค ได้แก่ พีคที่บริเวณ 1001 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของ ring breathing mode ของพอลิस्टาไรีน^[24] (รูปที่ 11a และ 11b) และพีคที่บริเวณ 1050 cm⁻¹ ของซีเตรทที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนของความสูงของพีคที่บริเวณ 1001 cm⁻¹ และ 1050 cm⁻¹ (I_{1001}/I_{1050})

ในการบ่งชี้ถึงปริมาณของเม็ดพอลิस्टาโรน เนื่องจากความสูงของพีคอาจเปลี่ยนแปลงได้หากการโฟกัสตัวอย่างไม่เหมือนเดิมทุกครั้งที่ทำการบินสเปกตรัม



รูปที่ 12 รามานสเปกตรัมของสารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาโรนที่ความเข้มข้น 0.1 % จากการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี (a) หยด-แห้ง, (b) หยด-แห้งโดยให้ความร้อน, (c) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เอทิลอะซิเตท และ (d) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์อะซิโตน



รูปที่ 13 อัตราส่วนของความสูงพีคบริเวณ 1001 cm^{-1} และ 1050 cm^{-1} ที่ความเข้มข้นของเม็ดพอลิสไตรีนต่าง ๆ กัน โดยเตรียมตัวอย่างด้วยวิธี (a) หยอด-แห้ง, (b) หยอด-แห้งโดยให้ความร้อน, (c) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เอทิลอะซิเตท และ (d) ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์อะซิโตน

จากรูปที่ 12 เป็นรามานสเปกตรัมที่บันทึกได้จากตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ สังเกตได้ว่าสเปกตรัมของตัวอย่างทั้ง 27 สเปกตรัม ในแต่ละวิธี มีการเปลี่ยนแปลงในการวัดแต่ละครั้ง เนื่องจากการโฟกัสตัวอย่างที่ไม่สามารถทำได้เหมือนกันสมบูรณ์ทุกครั้ง ดังนั้นจึงนำความสูงของพีคที่บริเวณ 1001 cm^{-1} และ 1050 cm^{-1} ไปคำนวณเป็นอัตราส่วน และสามารถสร้างกราฟระหว่างอัตราส่วนของความสูงพีคบริเวณ 1001 cm^{-1} และ 1050 cm^{-1} ที่ความเข้มข้นของเม็ดพอลิสไตรีนต่าง ๆ ได้ดังรูปที่ 13

- หยอด-แห้ง

จากรูปที่ 12a และรูปที่ 13a พบว่าสามารถตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่ความเข้มข้น 1% และ 0.1% และสังเกตได้ว่าอัตราส่วนของความสูงของพีคที่ความเข้มข้น 1% มีค่าต่ำกว่า 0.1% เนื่องจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่าง ที่ความเข้มข้น 1% มีปริมาณของเม็ดพอลิสไตรีนเป็นจำนวนมาก หลังจากการเกิดปรากฏการณ์ coffee-ring effect เม็ดของพอลิสไตรีนเหล่านี้ได้

ปกคลุม silver nanoparticles ทำให้ความสามารถในการเพิ่มความเข้มของสัญญาณรามานของ silver nanoparticles ลดลง

- หยุด-แห้งโดยให้ความร้อน

จากรูปที่ 12b และ รูปที่ 13b เป็นผลของการทดลองเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยุด-แห้งโดยให้ความร้อน วิธีนี้นำตัวอย่างไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที เพื่อแก้ปัญหาความไม่เป็นเนื้อเดียวกันระหว่างเม็ดพอลิสไตรีนและ silver nanoparticles โดยอาศัยอิทธิพลของความร้อนเพื่อทำให้เม็ดพอลิสไตรีนหลอมเหลวและกระจายตัวบน silver nanoparticles อย่างสม่ำเสมอ พบว่าสามารถตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่ความเข้มข้น 1% ได้เพียงความเข้มข้นเดียว เนื่องจากการให้ความร้อนไม่สามารถทำให้เม็ดพอลิสไตรีนเกิดการหลอมเหลวและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ อันเนื่องมาจากช่วงเวลาในการเกิดปรากฏการณ์ coffee-ring effect สั้นมากซึ่งส่งผลให้การกระจายตัวไปที่บริเวณขอบของตัวอย่างของเม็ดพอลิสไตรีนไม่สมบูรณ์และในขณะที่เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวเม็ดพอลิสไตรีนบางส่วนเกิดการหลอมเหลว ทำให้บริเวณขอบของตัวอย่างขาดความเป็นเนื้อเดียวกันและปริมาณของพอลิสไตรีนลดลง

- ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์

จากรูปที่ 12c-d และ รูปที่ 13c-d เป็นผลของการทดลองเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ วิธีนี้รื้อให้ตัวอย่างแห้งบนกระจกสไลด์ที่ห่อด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ จากนั้นหยุดตัวทำละลายอินทรีย์ลง (เอทิลอะซิเตทหรืออะซิโตน) เพื่อละลายเม็ดพอลิสไตรีนที่อยู่บริเวณขอบของตัวอย่าง หลังจากเกิดปรากฏการณ์ coffee-ring effect เพื่อเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างเม็ดพอลิสไตรีนและ silver nanoparticles พบว่าการหยุดเอทิลอะซิเตทลงบนตัวอย่างที่แห้งแล้ว ทำให้สามารถตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนได้ 2 ความเข้มข้น คือ 1% และ 0.1% โดยอัตราส่วนของความสูงของพีคที่บริเวณ 1001 cm^{-1} และ 1050 cm^{-1} มีค่ามากกว่าการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีหยุด-แห้งและวิธีหยุด-แห้งโดยให้ความร้อนอีกด้วย เนื่องจากผู้วิจัยต้องการที่จะทำการตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1% ผู้วิจัยจึงพิจารณาใช้อะซิโตนแทนเอทิลอะซิเตท เนื่องจากในตัวอย่างไม่แห้งแล้วอาจยังมีน้ำหลงเหลืออยู่จำนวนหนึ่งการใช้เอทิลอะซิเตทซึ่งไม่สามารถละลายน้ำได้ ทำให้ไม่สามารถเพิ่มความเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างเม็ดพอลิสไตรีนและ silver nanoparticles เมื่อใช้อะซิโตนแทนเอทิลอะซิเตท พบว่าสามารถตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนได้เพียง 2 ความเข้มข้น เช่นเดิม ยังไม่สามารถทำการตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1% ได้ แต่อัตราส่วนของความสูงของพีคที่บริเวณ 1001 cm^{-1} และ 1050 cm^{-1} มีค่ามากขึ้น ซึ่งแสดงถึงโอกาสที่จะประสบความสำเร็จในการตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิสไตรีนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1%

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ใช้สารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไร์ขนาด 1.1 ไมโครเมตร เป็นตัวแทนของไมโคร/นาโนพลาสติกในธรรมชาติ และใช้ silver nanoparticles ทำหน้าที่เป็นเซอร์เฟสแอนฮานซ์รามานสแกตเตอร์ริงซ์สเตรตเพื่อเพิ่มความเข้มของสัญญาณในการตรวจวัดและยังใช้เป็นสารมาตรฐานภายในอีกด้วย ผลของการทดลองเตรียมตัวอย่างไมโคร/นาโนพลาสติกและการบันทึกสเปกตรัมด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ คือวิธีการเตรียมตัวอย่างแบบใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดอะซิโตน สามารถทำการตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไร์ได้ 2 ความเข้มข้น คือ 1% และ 0.1% และมีโอกาสที่จะประสบความสำเร็จในการตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไร์ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1% หากมีการปรับเปลี่ยนการเตรียมตัวอย่าง เช่น อัตราส่วนการผสม ปริมาณตัวทำละลายอินทรีย์ และจำนวนรอบที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น

4.2 เป้าหมายในอนาคต

เนื่องจากผู้วิจัยได้ทำการทดลองโดยปรับเปลี่ยนแสงเลเซอร์กระตุ้นจากความยาวคลื่น 780 นาโนเมตร เป็น 532 นาโนเมตร และได้ทดลองปรับเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์แล้ว แต่ต้องประสบปัญหาจากการแพร่ระบาดของโรคโควิด-19 (Covid-19) ทำให้ไม่สามารถทำการทดลองได้ ข้อมูลที่ได้จึงยังไม่เพียงพอที่จะนำมาวิเคราะห์ เพราะฉะนั้นเป้าหมายในอนาคตของผู้วิจัยคือ การทดลองเพื่อรวบรวมข้อมูลให้เพียงพอต่อการวิเคราะห์ผลของแสงเลเซอร์กระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร และทดลองเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการอื่น ๆ เพื่อเพิ่มความสามารถในการตรวจวัดสารแขวนลอยของเม็ดพอลิस्टาไร์ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.1% นอกจากนี้ ยังต้องทำการทดสอบวิธีการที่พัฒนาขึ้นมา เมื่อไมโคร/นาโนพลาสติกแขวนลอยในน้ำที่มีสิ่งเจือปนประเภทต่าง ๆ เช่น น้ำที่มีเกลือชนิดต่าง ๆ ละลายอยู่ น้ำประปา น้ำแร่ หรือน้ำทะเล เป็นต้น

บรรณานุกรม

- [1] Cozar, A.; Echevarria, F.; Gonzalez-Gordillo, J. I.; Irigoien, X.; Ubeda, B.; Hernandez-Leon, S.; Palma, A. T.; Navarro, S.; Garcia-de-Lomas, J.; Ruiz, A.; Fernandez-de-Puelles, M. L.; Duarte, C. M., Plastic debris in the open ocean. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2014**, *111*, 10239-10244.
- [2] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *Efsa Journal* **2016**, *14*, 4501-4531.
- [3] Eriksen, M.; Lebreton, L. C.; Carson, H. S.; Thiel, M.; Moore, C. J.; Borerro, J. C.; Galgani, F.; Ryan, P. G.; Reisser, J., Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* **2014**, *9*, 111913-111928.
- [4] Karami, A.; Golieskardi, A.; Ho, Y. B.; Larat, V.; Salamatinia, B., Microplastics in eviscerated flesh and excised organs of dried fish. *Sci Rep* **2017**, *7*, 5473-5482.
- [5] Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M., Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ Sci Technol* **2012**, *46*, 3060-3075.
- [6] Frère, L.; Paul-Pont, I.; Moreau, J.; Soudant, P.; Lambert, C.; Huvet, A.; Rinnert, E., A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. *Mar Pollut Bull* **2016**, *113*, 461-468.
- [7] Araujo, C. F.; Nolasco, M. M.; Ribeiro, A. M. P.; Ribeiro-Claro, P. J. A., Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Res* **2018**, *142*, 426-440.
- [8] Halvorson, R. A.; Vikesland, P. J., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses. *Environ Sci Technol* **2010**, *44*, 7749-7755.
- [9] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ พลาสติกคืออะไร. <https://www.mtec.or.th/bio-plastic/what-is-plastic/whatisplastics.html> (accessed 11.02.2020).
- [10] Kershaw, Peter. *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment.*; International Maritime Organization, 2015.
- [11] Ribeiro-Claro, P.; Nolasco, M. M.; Araújo, C., Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy. In *Characterization and Analysis of Microplastics*, 2017; pp 119-151.

- [12] 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.
- [13] Willets, K. A.; Van Duyne, R. P., Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu Rev Phys Chem* **2007**, *58*, 267-297.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Mampallil, D.; Eral, H. B., A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Adv Colloid Interface Sci* **2018**, *252*, 38-54.
- [17] Song, Y. K.; Hong, S. H.; Jang, M.; Kang, J. H.; Kwon, O. Y.; Han, G. M.; Shim, W. J., Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. *Environ Sci Technol* **2014**, *48*, 9014-9021.
- [18] Majewsky, M.; Bitter, H.; Eiche, E.; Horn, H., Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Sci Total Environ* **2016**, *568*, 507-511.
- [19] Dumichen, E.; Barthel, A. K.; Braun, U.; Bannick, C. G.; Brand, K.; Jekel, M.; Senz, R., Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Res* **2015**, *85*, 451-457.
- [20] Shim, W. J.; Hong, S. H.; Eo, S. E., Identification methods in microplastic analysis: a review. *Anal Methods* **2017**, *9*, 1384-1391.
- [21] Lee, P.; Meisel, D., Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J Phys Chem* **1982**, *86*, 3391-3395.
- [22] Paramelle, D.; Sadovoy, A.; Gorelik, S.; Free, P.; Hobley, J.; Fernig, D. G., A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* **2014**, *139*, 4855-4861.
- [23] 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), 757-760.

- [24] Bridges, T. E.; Houlne, M. P.; Harris, J. M., Spatially resolved analysis of small particles by confocal Raman microscopy: Depth profiling and optical trapping. *Anall chem* **2004**, *76*, 576-584.

ประวัติผู้วิจัย

นายจักรวรรดิ เรืองธัมรงค์ เกิดเมื่อวันที่ 5 เดือนตุลาคม พ.ศ. 2540 ที่จังหวัดชุมพร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนศรีวิทยา จังหวัดชุมพร เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 94/141 หมู่ที่ 11 หมู่บ้านสิวารัตน์ 9 ถนนไทรน้อย ตำบลบางบัวทอง อำเภอบางบัวทอง จังหวัดนนทบุรี รหัสไปรษณีย์ 11110 อีเมล Jukkawat.rueangthammarong@outlook.com