

เซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักในน้ำจากอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์  
เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

Heavy Metal Ion Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles  
Functionalized with Rhodamine 6G bis(amine) Derivative



T132350



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 132350  
วัน,เดือน,ปี...17 ก.ค. 2557

b. 12618032  
i.....

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KMITL-2014-NT-M-001-003

Heavy Metal Ion Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles  
Functionalized with Rhodamine 6G bis(amine) Derivative



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2014

KMITL-2014-NT-M-001-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2014

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์


หัวข้อวิทยานิพนธ์ เซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักในน้ำจากอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน  
Thesis Title Heavy Metal Ion Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles Functionalized with Rhodamine 6G bis(amine) Derivative  
นักศึกษา นางสาวรัชนีวรรณ ปุยงาม  
รหัสประจำตัว 53670254  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMFTL-2014-NT-M-001-003

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.ปิติพร	ถนอมงาม	
ดร.สิรพัฒน์	ประโทนเทพ	
ดร.ดารินี	พรหมโยธิน	
ผศ.ดร.ปุณณมา	ศิริพันธ์โนน	
ดร.กมลวรรณ	ธรรมเจริญ	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันพฤหัสบดีที่ 17 เมษายน พ.ศ. 2557 เวลา 10.00 น. เป็นต้นไป  
สถานที่สอบ ณ อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร ชั้น 1 ห้องประชุมนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว

  
(ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว)

คณบดี

วันที่.....27.....เดือน.....พฤษภาคม.....พ.ศ. 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักในน้ำจากอนุภาคนาโนของ  
เหล็กออกไซด์เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

นักศึกษา

นางสาวรัชวีวรรณ พุยมาม

รหัสประจำตัว

53670254

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2557

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.สิริพัฒน์ ประโทนเทพ

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาเซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักโดยใช้อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนซึ่งเป็นสารที่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อจับไอออนที่จำเพาะ โดยการตรึงสารนี้ไว้บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เพื่อศึกษาการเพิ่มระดับสัญญาณแสงเนื่องจากการรบกวนภาคนี้ไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก ในส่วนของการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาและทดสอบการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 2 ชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่พอลิแซ็กคาไรด์ และพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยมีการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะ ตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยา และตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กที่เปลี่ยนแปลงไปของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองแบบนี้ ส่วนที่สองเป็นการศึกษาและตรวจสอบการดักจับโลหะหนักของอนุภาคนาโนนี้ด้วยเทคนิคการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Optical absorption spectroscopy) และเทคนิคการวัดสเปกตรัมการฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence spectroscopy) เพื่อทดสอบความจำเพาะเจาะจงและความสามารถในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักและไอออนชนิดต่างๆ ที่ละลายอยู่ในน้ำ เช่น ไอออนเงิน ไอออนทอง ไอออนปรอท ไอออนตะกั่ว และไอออนทองแดง เป็นต้น ผลการทดลองบ่งชี้ว่าทั้งอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่เคลือบอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดล้วนแต่มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท และมีค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในระดับหนึ่งในพันล้านส่วน (ppb) ส่วนที่สามเป็นการทดสอบวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตรเพื่อทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการตรึงอนุภาคนาโนเหล่านี้ด้วยสนามแม่เหล็กมาที่จุดตรวจวัดหลังจากจับไอออนโลหะแล้ว ช่วยเพิ่มระดับสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ได้ ส่วนสุดท้ายเป็นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างพลังงาน และสมบัติทางแสงของโมเลกุลสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อจับไอออนของโลหะ 4 ชนิด ไอออนเงิน ไอออนทอง ไอออนตะกั่ว และไอออนปรอท โดยใช้ระเบียบวิธีเด้นซิติ์ฟังก์ชันแนล (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G (d,p) ซึ่งยืนยันความจำเพาะของสารนี้ต่อไอออนปรอท

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ท่อใส่สารระดับไมโครลิตร

ทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่ออ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Heavy Metal Ion Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles Functionalized with Rhodamine 6G bis(amine) Derivative
Student	Miss Ratchaneewan Puingam
Student ID	53670254
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2014
Thesis Advisor	Dr.Sirapat Pratontep

### ABSTRACT

The aim of this research is to fabricate heavy metal ions sensors by using a Rhodamine6G bis(amine) derivative, exhibiting heavy metal selectivity *via* the fluorescence quenching behavior. This material was also immobilized on the surface of the iron oxide nanoparticles to enhance fluorescence signals by localized magnetic field at the point of measurement. The experiments were divided into four parts. First, the method for grafting Rhodamine6G derivative onto polysaccharide and PMMA coated iron oxide nanoparticles were investigated. The surface functionalization, the morphology and the magnetic properties were studied. Second, optical absorption and fluorescence spectroscopy were employed to investigate to the selectivity and the sensitivity of the grafted iron oxide nanoparticle on various metal ions such as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . The results indicate that the Rhodamine6G bis(amine) derivative in aqueous solution and the Rhodamine6G derivative coated on the iron oxide nanoparticles both exhibit  $\text{Hg}^{2+}$  selectivity and the detection limits in the range of ppb. Third, a miniaturized sensing device via fluorescent monitoring within a PDMS/glass microchamber to detect heavy metal ions has been developed. The results reveal that the Rhodamine6G coated iron oxide nanoparticles in microchamber can enhance the fluorescence signal under a strong localized magnetic field. Finally, the energy structure and the optical properties of Rhodamine 6G bis(amine) derivatives after the addition of metal ions ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ ) were studied by the density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G (d,p) level. The specificity of this compound to mercury ions is confirmed.

**Keywords:** Iron oxide nanoparticle, Rhodamine 6G bis(amine), Microchamber, Density functional theory

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต่อให้อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นและสำเร็จลงได้หากไม่ได้รับการสนับสนุนที่ดีจากหลายบุคคล และความอนุเคราะห์ที่ดีจากหลายหน่วยงาน โดยผู้ทำวิจัยใคร่ขอขอบคุณทุกท่านที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการช่วยเหลือรวมทั้งให้ความรู้ช่วยให้ทำงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

โดยลำดับแรกขอขอบพระคุณดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำปรึกษา ให้กระบวนการวิจัย ชี้แนะข้อผิดพลาด และให้ความช่วยเหลือในทุกด้านกับลูกศิษย์ในการศึกษาระดับปริญญาโทนี้เสมอมา รวมถึงจัดหาทุนการศึกษาที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้

ผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ดร.จิตติ หนูแก้ว และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้โอกาส และสอนให้รู้จักคำว่านาโนเทคโนโลยี รวมถึงจัดหาทุนการศึกษาจากศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านฟิสิกส์สำหรับงานวิจัยในระดับปริญญาโทนี้ ขอขอบพระคุณดร.กมลวรรณ ธรรมเจริญและดร.ดารินี พรหมโยธิน สำหรับคำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือด้านงานวิจัย ขอขอบคุณ ดร.ศุภนิช พรธีระภัทร ดร.หุติยาภรณ์ ทิววงศ์ รวมถึง คณาจารย์วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอีกหลายท่านที่ช่วยให้คำแนะนำ และแก้ปัญหาเกี่ยวกับงานวิจัย ส่งผลให้งานวิจัยมีประสิทธิภาพมากขึ้น ขอขอบคุณคณะกรรมการที่เสียสละเวลาในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ พร้อมทั้งช่วยให้คำแนะนำ ช่วยชี้แนะอันเป็นประโยชน์ในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์

ผู้ทำวิจัยใคร่ขอขอบพระคุณหน่วยงานต่างๆ ซึ่งมีส่วนร่วมให้ความอนุเคราะห์ด้านการสถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำงานวิจัย รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์ด้านการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยจักขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) และศูนย์วิจัยไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) ที่ให้ความช่วยเหลือจนกระทั่งงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จ ขอขอบคุณนายยงยุทธ วรรณานายอานนท์ จินดาตวง และขอบคุณนายฐานันวีร์ โชติจารุสวัสดิ์ที่มีส่วนช่วยในงานวิจัยและเป็นผู้สร้างกำลังใจในการทำงานวิจัยทำให้เกิดเป็นงานวิจัยจนกระทั่งสำเร็จลุล่วงมาได้ ตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัย และการเขียนเล่ม ผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนช่วยเหลือและกำลังใจจากบุคคลรอบข้างมากมาย โดยใคร่ขอขอบคุณ พี่แนท พี่ฝน รวมถึงพี่ๆ ที่นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติทุกท่านที่คอยให้กำลังใจ คอยช่วยเหลือด้านการทำงาน ขอขอบคุณนางสาวปิยนุช จรุงสุข สำหรับการช่วยเหลือ เป็นกำลังใจ รวมทั้งขอบคุณสมาชิกในห้อง Lab (พีหญิง พีพีต พีมี โบว์ แบงค์) และพี่ๆ น้องๆ ทุกคนในวิทยาลัยนาโนฯ ที่ให้คำปรึกษา ช่วยเหลือให้ผ่านช่วงเวลาต่างๆ มาด้วยดี

และสิ่งสำคัญที่สุดในชีวิต คือขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา นายณัฐวัฒน์ ตะโกนา และสมาชิกในครอบครัว บุคคลซึ่งมีบทบาทมากในชีวิตของผู้ทำวิจัย ผู้ซึ่งคอยให้กำลังใจและให้การสนับสนุนทุกด้านในชีวิต จนกระทั่งทำสิ่งต่างๆ ให้ดีและประสบความสำเร็จในการเขียนวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและความปรารถนาดีของทุกท่านเป็นอย่างยิ่ง จึงกราบขอบพระคุณและขอบคุณไว้ในโอกาสนี้

รัชนิวรรณ ปุยงาม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	XIV
สารบัญรูป.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 รายละเอียดของงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	6
2.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์.....	6
2.1.1 ระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์.....	9
2.1.2 กลไกการทำงานของโมเลกุลเซนเซอร์.....	10
2.1.3 หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์.....	16
2.1.4 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์.....	27
2.2 สมบัติแม่เหล็กในสสาร (Magnetism).....	34
2.2.1 แรงแม่เหล็ก (Magnetic Force).....	35
2.2.2 สนามแม่เหล็ก (Magnetic Field, B).....	35
2.2.3 การเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็ก.....	37
2.2.4 ประเภทของความเป็นแม่เหล็กของสสาร.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อ VI อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.2.5 ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติแม่เหล็ก.....	40
2.2.6 โดเมนแม่เหล็ก (Magnetic Domain) และฮิสเทอรีซิส (Hysteresis).....	40
2.2.7 สมบัติของอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดเล็ก.....	42
2.2.8 เหล็กออกไซด์ (Magnetic Iron Oxide).....	46
2.2.9 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	48
2.2.10 การปรับปรุงพื้นผิวด้วยพอลิเมอร์ (Polymer Surface Modification)....	49
2.2.11 การประยุกต์ใช้ออนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโนทางสิ่งแวดล้อม.....	52
2.3 ระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic system).....	55
2.3.1 หลักการทางฟิสิกส์ของระบบของไหลจุลภาค.....	56
2.3.2 วัสดุที่ใช้ในระบบของไหลจุลภาค.....	56
2.3.3 การสร้างระบบของไหลจุลภาค.....	57
2.3.4 ข้อดีของระบบของไหลจุลภาค.....	58
2.3.5 หลักการทำงานของ RF Plasma Cleaner.....	59
2.3.6 หลักการของการประกบติด (Bonding) โดยใช้ RF Plasma Cleaner.....	59
2.3.7 การประยุกต์ใช้ระบบของไหลจุลภาค.....	60
2.4 เทคนิคในการวิเคราะห์ตัวอย่าง.....	62
2.4.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy).....	62
2.4.2 เทคนิคการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM).....	63
2.4.3 เทคนิค Vibrating Sample Magnetometry (VSM).....	64
2.4.4 เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy).....	65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด VI อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.4.5 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy).....	66
2.4.6 เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy).....	70
บทที่ 3 การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จีบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	72
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	73
3.2 สารเคมี.....	73
3.3 เทคนิคการวิเคราะห์.....	75
3.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (NMR Spectroscopy).....	75
3.3.2 การวิเคราะห์ทดสอบด้วยด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy).....	75
3.3.3 การวิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM).....	76
3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิค Vibrating Sample Magnetometer (VSM).....	77
3.3.5 การวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy).....	78
3.3.6 การวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy).....	78
3.3.7 การทดสอบวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร.....	79
3.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	81
3.4.1 วิเคราะห์ทดสอบเอกลักษณ์.....	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และดัดแปลงอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

3.5 การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ที่เคลือบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Polysaccharide).....	85
3.5.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์.....	85
3.5.2 วิเคราะห์ทดสอบเอกลักษณ์.....	89
3.6 การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ที่เคลือบด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PMMA).....	93
3.6.1 การเตรียมอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโน Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PMMA-OH/ PEG bis(amine).....	93
3.6.2 การยึดติดสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโน ของเหล็กออกไซด์ (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PMMA/PEG bis (amine)).....	94
3.6.3 วิเคราะห์ทดสอบเอกลักษณ์.....	95
บทที่ 4 การตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสง.....	101
4.1 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย.....	102
4.1.1 การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสงของ อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย.....	102
4.1.2 ผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์ โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย.....	105
4.1.2.1 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และความสามารถในการ ตรวจจับไอออนต่างๆ.....	105
4.1.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และความสามารถในการ ตรวจจับไอออนต่างๆ.....	107
4.1.2.3 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ ในการตรวจจับ ไอออนโลหะหนัก.....	110

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด IX อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.1.2.4 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ สภาวะที่มีไอออนปรอท ร่วมกับไอออนอื่นๆ.....	111
4.1.2.5 การหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออน ปรอทในสารละลายน้ำปราศจากไอออน.....	112
4.1.2.6 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD).....	113
4.1.2.7 สัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	114
4.1.2.8 การศึกษาค่าการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของ อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	115
4.2 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Polysaccharide).....	116
4.2.1 การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1).....	117
4.2.2 ผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์ โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	117
4.2.2.1 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และความสามารถในการ ตรวจจับไอออนต่างๆ.....	117
4.2.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และความสามารถในการ ตรวจจับไอออนต่างๆ.....	118
4.2.2.3 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ ในการตรวจจับไอออนโลหะหนัก.....	119
4.2.2.4 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ สภาวะที่มีไอออนปรอท ร่วมกับไอออนอื่นๆ.....	120

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.2.2.5 การหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออน ปรอทในสารละลายน้ำปราศจากไอออน.....	121
4.2.2.6 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD).....	122
4.2.2.7 การศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์.....	123
4.3 การทดสอบสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M2) ที่ถูกเตรียมผิวด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA).....	124
4.3.1 การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2).....	125
4.3.2. ผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของ อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	125
4.3.2.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และความสามารถในการ ตรวจจับไอออนต่างๆ.....	125
4.3.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ ในการตรวจจับไอออนโลหะหนัก.....	126
4.3.2.3 การหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัด ไอออนปรอทในสารละลายน้ำปราศจากไอออน.....	127
4.3.2.4 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD).....	128
4.4 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนด้วยท่อ ใส่สารระดับไมโครลิตร.....	129
4.4.1. การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสงของอนุพันธ์ โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายด้วยท่อใส่สารระดับมิลลิลิตร.....	129
4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ในรูปสารละลาย.....	129

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด XI อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.4.2.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และความสามารถในการตรวจจับไอออนปรอท.....	129
4.4.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ สภาวะที่มีไอออนปรอท รวมกับไอออนอื่นๆ.....	131
4.4.2.3 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD).....	132
4.5 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาค นาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร.....	132
4.5.1. การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสงของอนุพันธ์ โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายด้วยท่อใส่สารระดับมิลลิลิตร.....	132
4.5.2 ผลการทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1).....	132
4.5.2.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และความสามารถในการตรวจจับไอออนปรอท.....	133
4.5.2.2 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD).....	135
4.5.3 ผลการทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2).....	136
4.5.3.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และความสามารถในการตรวจจับไอออนปรอท.....	136
4.5.3.2 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD).....	138
บทที่ 5 การวิเคราะห์การตรวจวัดไอออนด้วยเทคนิคทางเคมีควอนตัม.....	139
5.1 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม (Quantum Chemical Calculations).....	139
5.2 ตัวอย่างงานวิจัยที่ได้มีการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลสำหรับตรวจวัดไอออนโลหะ โดยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม.....	140

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
5.3 การวิเคราะห์การตรวจวัดโอออนด้วยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัม.....	143
5.3.1 คุณสมบัติการดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ).....	143
5.3.2 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเนื่องจาก อิทธิพลของโอออนปรอทและค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ).....	145
5.3.3 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเนื่องจาก อิทธิพลของโอออนโลหะอื่นๆ.....	148
5.3.3.1 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์ โรดามีน 6จีบิสเอมีนเนื่องจากอิทธิพลของโอออนโลหะ.....	149
5.3.3.2 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์ โรดามีน 6จี บิสเอมีนจากการคำนวณ Density Of State (DOS) เนื่องจากอิทธิพลของโอออนโลหะ.....	150
บทที่6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	151
เอกสารอ้างอิง.....	154
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ผลงานการเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ	
ภาคผนวก ข ประวัติผู้เขียน	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตี XIII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน.....	8
2.2 ลิแกนด์ที่มีสมบัติ Hard and Soft Base.....	19
2.3 ไอออนโลหะที่มีสมบัติ Hard and Soft Acids.....	19
2.4 ปริมาณการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนซ์ของสาร Rhodamine.....	26
2.5 หน่วยที่ใช้ศึกษาปริมาณทางแม่เหล็กและการแปลงหน่วยวัด.....	37
2.6 การจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในวัสดุแม่เหล็กแบบต่างๆ.....	39
2.7 ขนาดโดเมนเดี่ยวสูงสุดสำหรับอนุภาคทรงกลม.....	42
2.8 ตัวอย่างชนิดของวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและเฟอร์รี (อุณหภูมิกูรี (T <sub>c</sub> ) และ ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M <sub>s</sub> ) ของวัสดุ).....	46
2.9 สมบัติทางฟิสิกส์ของอนุภาคแม่เหล็กชนิด magnetite และ maghemite.....	47
4.1 การเตรียมสารละลายเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	103
4.2 การเตรียมสารละลายเข้มข้นของไอออนของโลหะ 16 ชนิด.....	103
4.3 สีของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในสภาวะต่างๆ.....	104
4.4 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร.....	113
4.5 ปริมาณอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและไอออนปรอท.....	114
4.6 ค่าการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	115
4.7 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร.....	123
4.8 แสดงค่าการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่เคลือบ อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	123
4.9 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร.....	128
4.10 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตร.....	132
4.11 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตร.....	135
4.12 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตร.....	138

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด **xiv** อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
5.1 คุณสมบัติทางแสงของสาร SqSBu, SqSPr และ SqBu ในสารละลายแอลกอฮอล์.....	142
5.2 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (Oscillator Strength, f) และการทรานซิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT//B3LYP/6-31G(d,p) (ในสถานะน้ำ).....	144
5.3 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO .....	145
5.4 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (Oscillator Strength, f) และการทรานซิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT//B3LYP/6-31G(d,p) (ในสถานะน้ำ).....	146
5.5 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO หลังเติมไอออนปรอท... 147	
5.6 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้างหลังเติมไอออนปรอท.....	148
5.7 เปรี่เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณ Density Of State (DOS).....	150

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แผนภาพสรุปรงานวิจัย.....	3
1.2 การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิด.....	4
2.1 โครงสร้างเคมีของฟลูออโรฟอร์ และไอโอโนฟอร์บางชนิด.....	9
2.2 โครงสร้างเคมีของฟลูออโรไอโอโนฟอร์ที่ประกอบด้วยส่วนของฟลูออโรฟอร์ และไอโอโนฟอร์เชื่อมต่อกันสำหรับตรวจวัดไอออนโลหะบางชนิด .....	10
2.3 หลักการการออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์และกระบวนการต่างๆ ที่เกิดขึ้น .....	10
2.4 กลไกและลักษณะการทำงานที่เกิดกระบวนการ PET-เซนเซอร์.....	11
2.5 กลไกและลักษณะการทำงานที่ไม่เกิดกระบวนการ PET-เซนเซอร์.....	12
2.6 กลไกการดักจับไอออนโลหะของระบบโมเลกุลเซนเซอร์โดยกระบวนการ PCT-เซนเซอร์.....	12
2.7 โครงสร้างของ RS1 (a) การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล และ (b) การฟลูออเรสเซนซ์ ก่อนและหลังจับไอออนโลหะ.....	13
2.8 โครงสร้างของ NBD-เซนเซอร์ [32] และลักษณะการฟลูออเรสเซนซ์ก่อนหลังการดักจับ ไอออนปรอท .....	14
2.9 การเปลี่ยนแปลงทาง Photophysical Characteristic ของโมเลกุลเซนเซอร์ก่อนการ ดักจับไอออนปรอท และภายหลังการดักจับไอออนปรอท .....	14
2.10 การเปลี่ยนแปลงทาง Photophysical Characteristic ของเซนเซอร์ (ซ้าย) ก่อนการดักจับไอออนปรอท และ (ขวา) ภายหลังการดักจับไอออนปรอท.....	15
2.11 โครงสร้างของ Fluorescein Hydrazide ต่อเข้ากับ Phenyl Isothiocyanate และลักษณะการฟลูออเรสเซนซ์ภายหลังการดักจับไอออนปรอท .....	15
2.12 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้างโดย ใช้หลัก Preorganization เพื่อเพิ่มความจำเพาะในการดักจับไอออน .....	18
2.13 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมซัลเฟอร์.....	21
2.14 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมคลอรีนไอโอโนฟอร์ .....	22
2.15 ฟลูออเรสเซนซ์บางชนิดและลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน.....	23

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.16 โครงสร้างสารอนุพันธ์ Coumarin.....	24
2.17 โครงสร้างสาร (a) Fluorescein , (b) Rhodamine B และ (c) Rhodamine 6G.....	25
2.18 โครงสร้างสาร โรดามีน บี เมื่อมีการดักจับไอออนปรอท รวมทั้งการเปลี่ยนแปลง ของสีของสารละลาย และการฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนไปหลังจับไอออนปรอท.....	25
2.19 โครงสร้างโรดามีน บี ที่สังเคราะห์ให้มีที่มีโครงสร้างเป็นวง Spirolactam.....	26
2.20 โครงสร้างโรดามีน 6จี ที่สังเคราะห์ให้มีโครงสร้างเป็นวงแบบ Spirolactam.....	27
2.21 โครงสร้าง Polymer sensor การหาความจำเพาะเจาะจงในการจับไอออนโลหะและการ ฟลูออเรสเซนซ์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไอออน $Hg^{2+}$ เพิ่มขึ้น.....	27
2.22 โครงสร้าง Polymer sensor, ความจำเพาะเจาะจงในการจับกับไอออนปรอท ( $Hg^{2+}$ ) และการฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อปริมาณไอออน $Hg^{2+}$ เพิ่มขึ้น.....	28
2.23 (a) โครงสร้างการจับไอออน, (b) การฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อปริมาณไอออนปรอท ( $Hg^{2+}$ ) เพิ่มขึ้น และ (c) เปรียบเทียบความจำเพาะเจาะจงในการจับไอออนโลหะชนิดต่างๆ.....	28
2.24 โครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่เกาะบนผิวของ Mesoporous silica.....	29
2.25 โครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่เกาะบนผิวของ Mesoporous silica (ภาพบน) (a) สัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีการดักจับไอออนต่างๆ (b) การเปลี่ยนสีของสาร ละลายจากไม่มีสีเป็นสีชมพู (c) แผนภาพการเกิดการดักจับไอออนปรอท.....	29
2.26 (a) ภาพจำลองโครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่เกาะบน Mesoporous silica (Au-HMS) และการจับไอออนปรอท (b) การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทเพิ่มขึ้น.....	30
2.27 ค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ (ซ่าย) พื้นผิวของกระจกที่เคลือบด้วย MSIR (a) ไม่มี $Hg^{2+}$ (b) $1.0 \times 10^{-5}$ M $Hg^{2+}$ (c) $1.0 \times 10^{-4}$ M $Hg^{2+}$ (c) $1.0 \times 10^{-3}$ M $Hg^{2+}$ .....	31
2.28 การดักจับไอออนทองแดงของ Platinum Film-Immobilized Rhodamine B.....	31
2.29 ภาพจำลองโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ก่อนและหลังเติมไอออนตะกั่ว.....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ **xvii** ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.30 โครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่ตรึงบนผิวอนุภาคนาโนทองคำสำหรับตรวจวัดไอออนปรอทในสารละลายน้ำ.....	32
2.31 (a) การดักจับไอออนปรอทของสารฟลูออเรสเซนซ์บนผิวของอนุภาคนาโนทองคำ (b) การเปลี่ยนแปลงของสีในสารละลายของสารฟลูออเรสเซนซ์บนผิวของอนุภาคนาโนทองคำเมื่อมีการดักจับไอออนปรอท.....	32
2.32 ภาพจำลองการดักจับไอออนปรอทของอนุภาคแม่เหล็กนาโนในสารละลายน้ำทำให้เกิดการจับกลุ่มเป็นตะกอนอนุภาคแม่เหล็ก.....	33
2.33 อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็ว $v$ ในวงโคจรรอบนิวเคลียสรัศมี $r$ ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก.....	34
2.34 ทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กในวัสดุแบบไดอะแมกเนติกและพาราแมกเนติก.....	38
2.35 ภาพจำลองการอธิบายถึงโดเมนในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร หรือเฟอร์ริแมกเนติก และแสดงการเรียงตัวของโดเมน.....	40
2.36 ฮิสเทอรีซิสลูปของวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรซึ่งถูกเหนี่ยวนำไปจนถึงจุดอิ่มตัวในทิศทางไปหน้าและย้อนกลับ.....	41
2.37 การตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกของสารแม่เหล็กเฟอร์โร (FM) โดยรูปร่างของวงรอบฮิสเทอรีซิสขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและวงรอบฮิสเทอรีซิสของสารแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก (Superparamagnetic; SP) มีค่า Coercivity เป็นศูนย์.....	43
2.38 โดเมนแม่เหล็ก และทิศของโมเมนต์แม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกและอนุภาคแม่เหล็กแม่เหล็กพาราแมกเนติก ก่อนและหลังถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก.....	44
2.39 ความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมสลายตัวของอำนาจแม่เหล็ก ในบริเวณไร้สนามแม่เหล็กต่อเวลาของอนุภาคเหล็กที่มีขนาดต่างๆ.....	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ XVIII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.40 การเปรียบเทียบจำนวนอะตอมผิวหน้า (สีแดง) ของวัสดุแบบก้อนใหญ่กับอนุภาคที่มีขนาดเล็ก .....	46
2.41 โครงสร้างของเหล็กออกไซด์ .....	47
2.42 วิธีการในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ได้จากภาพถ่าย TEM .....	48
2.43 ตัวอย่างวัสดุที่นำมาเคลือบบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน .....	49
2.44 โครงสร้างพอลิเมอร์ PMMA .....	50
2.45 (a) แผนภาพการสังเคราะห์และผล FT-IR ที่ได้ของอนุภาคแม่เหล็กก่อนเคลือบ, (b) อนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยซิลิกา และ (c) ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค .....	50
2.46 (a) แผนภาพการสังเคราะห์, (b) ผล FT-IR ที่ได้ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยสารต่างๆ และ (c) แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคแม่เหล็กทั้ง 4 ชนิด .....	51
2.47 การประยุกต์ใช้งานอนุภาคนาโน .....	52
2.48 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ PEI จากภาพถ่าย TEM .....	53
2.49 การจับไอออนปรอทของ MFNPs และค่าการฟลูออเรสเซนซ์ลดลงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท .....	53
2.50 (a) แสดงแผนภาพจำลองโครงสร้างของเซนเซอร์ กลไกการดักจับไอออนโลหะ (b) แสดงการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กที่มีการติดสารเรืองแสงสำหรับตรวจวัดไอออน .....	54
2.51 (a) กราฟการฟลูออเรสเซนซ์ และ (b) การดูดกลืนแสงอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบสารเรืองแสงในสภาวะเมื่อมีไอออนปรอท .....	54
2.52 ตัวอย่างการออกแบบห้องปฏิบัติการบนชิป (Lab-on-a-Chip) ที่สร้างด้วยเทคโนโลยีระบบของไหลจุลภาค .....	55
2.53 กระบวนการสร้างระบบของไหลจุลภาค (PDMS Microchip) .....	58
2.54 กระบวนการสร้างพลาสมาในหลอดสุญญากาศ .....	59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตี Xix ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.55 กระบวนการดัดแปลงผิวหน้าของ PDMS (Surface modification) ด้วยออกซิเจน พลาสมา .....	59
2.56 (a) การไหลต่อนุภาคแม่เหล็กในช่องของระบบของไหล, (b) ลักษณะการตรึงอนุภาค แม่เหล็กที่จุดใดจุดหนึ่ง และ (c) เมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอก .....	60
2.57 (a) ภาพถ่ายของ Microfluidic Chip และ (b) ภาพแสดงการฟลูออเรสเซนซ์ของ แคดเมียมเซนเซอร์ ( $Cd^{2+}$ Sensor) ที่ความเข้มข้นของไอออนแคดเมียมต่างๆ.....	61
2.58 ภาพระบบของไหลจุลภาคที่แสดงการฟลูออเรสเซนซ์ของเซนเซอร์ 1 และ 2 ( $10 \mu M$ ) ภายในช่องของไหลจุลภาค โดยที่ความเข้มข้นของไอออนปรอทเท่ากับ 1, 10, 100 และ 1000 nM ในน้ำ .....	61
2.59 ลักษณะสัญญาณ และกราฟเส้นมาตรฐานในช่วงความเข้มข้นต่ำในการตรวจวัด ไอออนปรอทด้วยระบบของไหลจุลภาค .....	62
2.60 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี .....	63
2.61 ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนของเหล็ก .....	63
2.62 การวางตัวอย่างและการตรวจสอบด้วยเทคนิค Vibrating Sample Magnetometry .....	64
2.63 สเปกตรัมแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นต่างกัน .....	66
2.64 รังสีตกกระทบด้วยความเข้ม $I_0$ และรังสีที่ทะลุผ่านมีความเข้ม $I_1$ เมื่อเดินทางทะลุผ่าน สารละลายที่มีระยะทาง $b$ และการเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง <sup>[109]</sup> ..	66
2.65 องค์ประกอบของยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี .....	67
2.66 กราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law .....	68
2.67 องค์ประกอบหลักๆของเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี .....	70
3.1 แผนภาพโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์, การยึดติดโมเลกุลเซนเซอร์บนอนุภาคเหล็ก ออกไซด์นาโน และการศึกษาลักษณะเฉพาะของเซนเซอร์ด้วยเทคนิคต่างๆ.....	72
3.2 (a) หลอดแก้วบรรจุสารตัวอย่าง และ (b) เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี รุ่น Bruker Av 500 MHz NMR Spectrometer.....	75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy รุ่น Nicolet 6700).....	76
3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างหยดลงบนแผ่นทองแดง (Carbon Krid).....	76
3.5 ลักษณะภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น JEOL JEM2010.....	77
3.6 ลักษณะ Sample Holder (ซ้าย) และเครื่องวัดคุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) รุ่น Lake Shore's 7400.....	77
3.7 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) รุ่น T90 <sup>+</sup> [115] ....	78
3.8 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) รุ่น Perkin-Elmer LS-55.....	78
3.9 แผนภาพการต่ออุปกรณ์การตรวจวัดไอออนโลหะหนัก.....	79
3.10 เครื่อง Spectrometer รุ่น AvaSpec-2048.....	79
3.11 สายไฟเบอร์ ออปติก.....	80
3.12 Light Source.....	80
3.13 กล้องอุปกรณ์สำหรับใส่สารและต่อสายไฟเบอร์ออปติก.....	80
3.14 โครงสร้างการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่นำมาศึกษา.....	81
3.15 แผนภาพสรุปขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	81
3.16 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	82
3.17 ค่า Chemical Shift ของไฮโดรเจนในโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	83
3.18 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของสารโรดามีน 6จี (Rhodamine 6G) และอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (Rhodamine 6G derivative).....	84
3.19 การสังเคราะห์การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีผิวเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Polysaccharide).....	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.20 อุปกรณ์สำหรับแยกโมเลกุลของสารเรืองแสงที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับอนุภาคแม่เหล็ก...	87
3.21 แผนภาพในการสรุปขั้นตอนการติดโพลีเอทิลีนไกลคอล บิสเอมีน (PEG bis(amine)) บนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	87
3.22 แผนภาพสรุปขั้นตอนการติดอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	88
3.23 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของ (a) อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (b) เมื่อถูกเตรียมผิวด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล บิสเอมีน (c) เมื่อถูกเตรียมผิวด้วยกลูตาร์ลดีไฮด์ และ (d) เมื่อถูกเตรียมผิวด้วยการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	90
3.24 ค่าฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (Magnetic Hysteresis Loop) ของ (a) อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีผิวเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) และ (b) เมื่อตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ .....	91
3.25 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide) ที่นำมาศึกษาที่อุณหภูมิต่ำ.....	91
3.26 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide) เมื่อผ่านการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ที่อุณหภูมิต่ำ.....	92
3.27 การสังเคราะห์การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีผิวเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMMA).....	93
3.28 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของ (a) อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (b) เมื่อผ่านกระบวนการเคลือบด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (c) การเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันให้เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกและ(d) หมู่เอมีนด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล บิสเอมีน.....	96
3.29 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและเมื่อผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของออกไซด์.....	97

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.30 ค่าฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (Magnetic Hysteresis Loop) ของ (a) อนุภาคแม่เหล็ก (b) ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต และ (c) อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	98
3.31 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $Fe_3O_4$ ).....	99
3.32 (a) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโนที่นำมาผ่านกระบวนการปรับปรุงผิว ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต และ (b) ตรึงด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่อุณหภูมิห้อง...100	
3.33 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิส เอมีน เมื่อมีการเติมไอออนปรอท.....	100
4.1 แผนภาพโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน, การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ และการศึกษาการตรวจวัดไอออนโลหะในน้ำ ด้วยเทคนิคทางแสง.....	101
4.2 กลไกการทำปฏิกิริยาของสารเรืองแสงกับไอออนของโลหะ ที่ทำให้เกิดการเปิดวง spiro lactam และให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	104
4.3 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน $10 \mu M$ และ (b) หลังเติมไอออนโลหะต่างๆ ที่ความเข้มข้น $1 mM$ ในสารละลายน้ำ.....	105
4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ( $10 \mu M$ ) ที่เปลี่ยนแปลงหลังเติมไอออนไอออนปรอท ที่ความเข้มข้น $0-100 \mu M$ ในสารละลายน้ำ.....	106
4.5 ค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยพล็อต ค่าระหว่างการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของไอออนปรอทในช่วง $0 - 100 \mu M$ .....	106
4.6 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาว คลื่นต่างๆ (slit 10 10 scan cutoff 1 percent speed 500).....	107
4.7 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (เส้นสีดำ) และเมื่อมีฟลูออเรสเซนซ์ เกิดขึ้น (เส้นสีแดง) ( $\lambda_{ex} 500 nm$ , slit 10:10).....	108
4.8 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน $2 \mu M$ ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น $40 \mu M$ ( $\lambda_{em} 500 nm$ , slit 10 10).....	108
4.9 สีของสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ.....	109

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ **xxiii**อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 การฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนโลหะ	110
4.11 ฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน 2 $\mu\text{M}$ ที่เวลาเพิ่มขึ้น ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น 40 $\mu\text{M}$	110
4.12 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (2 $\mu\text{M}$ ) (a) ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ และ (b) ในสภาวะที่มีไอออน $[\text{Hg}^{2+}] = 40 \mu\text{M}$ ร่วมกับไอออนอื่นๆ $[\text{M}^{2+}] = 40 \mu\text{M}$ ( $\lambda_{\text{em}} = 554 \text{ nm}$ )	111
4.13 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (5 $\mu\text{M}$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ , slit 10.5)	112
4.14 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน 5 $\mu\text{M}$ เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ	113
4.15 การเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนกับไอออนปรอท	114
4.16 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน	115
4.17 การจำลองโครงสร้างการสังเคราะห์ $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{polysaccharide}/\text{PEG bis(amine) -GA}$ (M1) และการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์	116
4.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 0.1 mg/mL (b) ที่เปลี่ยนแปลงหลังเติมไปไอออนโลหะต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลายน้ำ	118
4.19 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น 40 $\mu\text{M}$ ( $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ , slit 10:10)	118
4.20 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) ที่เวลาเพิ่มขึ้น ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น 40 $\mu\text{M}$	119

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.21 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) (a) ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ และ(b) ในสถานะที่มีไอออนปรอท $[Hg^{2+}] = 40 \mu M$ ร่วมกับไอออนอื่นๆ $[M^{2+}] = 40 \mu M$ ( $\lambda_{em} = 554 \text{ nm}$ ).....	120
4.22 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) ภายหลังจากสถานะที่มีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{ex} = 500 \text{ nm}$ , slite 10:5) .....	121
4.23 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) 0.02 mg/mL เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	122
4.24 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	123
4.25 การจำลองโครงสร้างการสังเคราะห์ $Fe_3O_4/PMMA/PEG \text{ bis(amine)-GA}$ (M2) และตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์.....	124
4.26 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น $80 \mu M$ .....	126
4.27 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) ที่เวลาเพิ่มขึ้น ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น $60 \mu M$ .....	126
4.28 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{ex} = 500 \text{ nm}$ , slite10:10).....	127
4.29 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 0.03 mg/mL เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ .....	128
4.30 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ( $5 \mu M$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{ex} = 500 \text{ nm}$ ).....	130

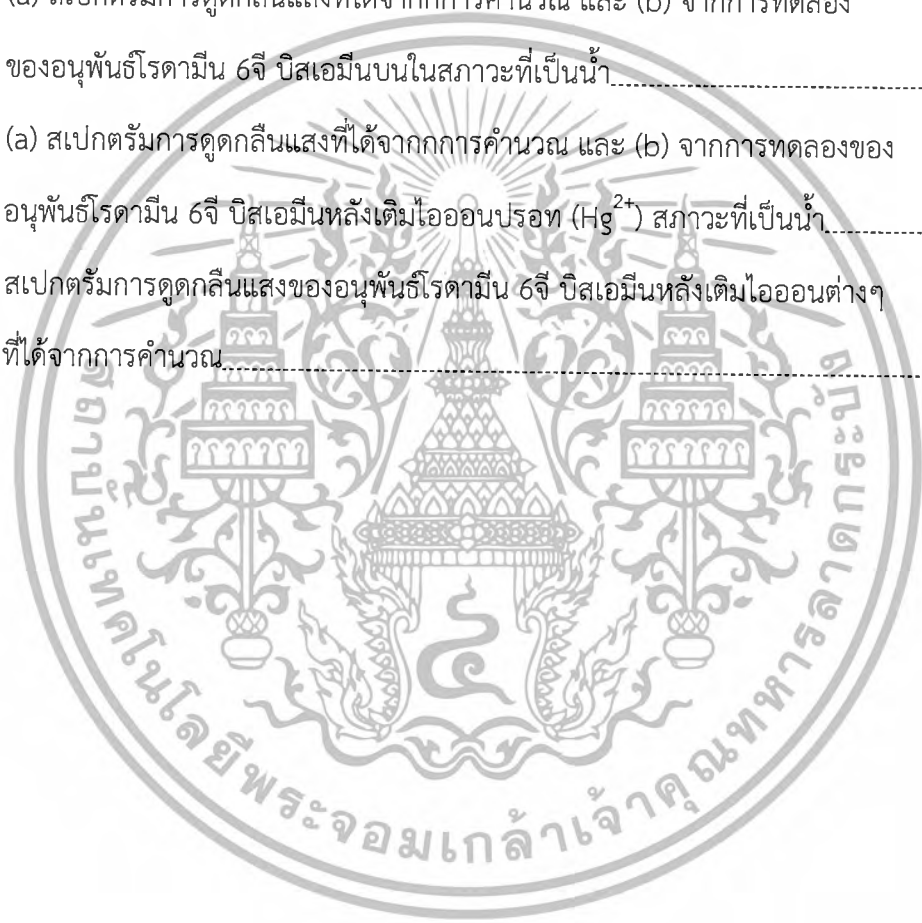
## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.31 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี 5 $\mu\text{M}$ เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	130
4.32 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี 5 $\mu\text{M}$ (a) ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ และ (b) ในสถานะที่มีไอออนปรอท $[\text{Hg}^{2+}] = 100 \mu\text{M}$ รวมกับไอออนอื่นๆ $[\text{M}^{2+}] = 100 \mu\text{M}$ .....	131
4.33 การเตรียมอนุภาคแม่เหล็กในmicrochamber (a) ไม่มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็ก และ (b) มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก.....	133
4.34 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $M1 = 0.001 \text{ mg}$ ) (a) ไม่มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็ก และ (b) มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก.....	134
4.35 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ( $M1 = 0.001 \text{ mg}$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในน้ำ.....	135
4.36 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน ( $M1$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	136
4.37 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $M1 = 0.002 \text{ mg/mL}$ ) (a) ไม่มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็ก และ (b) มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก.....	137
4.38 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $M2 = 0.002 \text{ mg}$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในน้ำ.....	137
4.39 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ( $M2 = 0.002 \text{ mg/mL}$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	138
5.1 แผนภาพการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน.....	139
5.2 โครงสร้างสารที่สังเคราะห์ขึ้น 3, 4 และ 5.....	141
5.3 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของเซนเซอร์ 4 และภายหลังการเติมไอออน $\text{Cu}^{2+}$ จากการคำนวณ โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G.....	141

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และ xxvi ไปถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.4 โครงสร้างสารที่สังเคราะห์ขึ้น SqSBu, SqSPr และ SqBu.....	142
5.5 (a) การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างและ (b) ค่าการดูดกลืนแสงของ SqSBu และ SqBu โดยใช้ระเบียบวิธี BLYP/6-311G(d,p) level และการจัดวางไอออน Hg <sup>2+</sup> ที่ตำแหน่งต่างๆ.....	142
5.6 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้จากการคำนวณ และ (b) จากการทดลองของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนในสภาวะที่เป็นน้ำ.....	144
5.7 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้จากการคำนวณ และ (b) จากการทดลองของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนหลังเติมไอออนปรอท (Hg <sup>2+</sup> ) สภาวะที่เป็นน้ำ.....	146
5.8 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนหลังเติมไอออนต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณ.....	148



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ xxvii กงอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ไอออนโลหะมีบทบาทและหน้าที่สำคัญต่อระบบชีวภาพและสิ่งแวดล้อม หลายชนิดมีความจำเป็นและมีประโยชน์ต่อสิ่งมีชีวิต เช่น แคลเซียม โซเดียม และสังกะสี แต่บางชนิดมีพิษร้ายแรง เช่น ปรอท แคดเมียม ตะกั่ว เป็นต้น [1] ซึ่งไอออนโลหะเหล่านี้สามารถเข้าสู่ร่างกายได้โดยไม่รู้ตัวได้แก่ อาหาร เครื่องสำอาง สิ่งของเครื่องใช้ในครัวเรือน และสิ่งแวดล้อม (ดิน น้ำ อากาศ) โดยสาเหตุสำคัญเกิดจากการปนเปื้อนทางธรรมชาติ กระบวนการผลิตวัตถุพิษ และการปล่อยของเสียออกสู่สิ่งแวดล้อม เกินขีดจำกัด ส่งผลกระทบท่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและผลกระทบต่อสุขภาพตามมา โดยเมื่อไอออนโลหะเข้าสู่ร่างกายจะส่งผลให้เกิดความผิดปกติของโครงสร้างโปรตีน เกิดการยับยั้งระบบเอนไซม์ และทำให้เกิดความเป็นพิษร้ายแรง หรือก่อให้เกิดโรคมะเร็งเป็นต้น [2] เนื่องจากไอออนโลหะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยออกซิเจน ไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ ซึ่งมีมากมายในร่างกายมนุษย์และระบบชีวภาพ โดยความเป็นพิษนั้นขึ้นอยู่กับรูปแบบทางเคมีของสารประกอบของโลหะแต่ละชนิด และเส้นทางที่ร่างกายได้รับเข้าไป เช่นระบบร่างกาย ระบบทางเดินอาหาร ผิวหนัง เป็นต้น ดังนั้นจึงมีเทคนิคการตรวจวัดไอออนโลหะที่สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งเทคนิคที่นำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายได้แก่ Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) [3], Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) [4] หรือ Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) [5] เป็นต้น

ปัจจุบันมีการนำเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปีมาเป็นเทคนิคทางเลือกเพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์ไอออนโลหะ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ เช่นเดียวกับเทคนิคมาตรฐาน โดยเทคนิคนี้สามารถตรวจสอบไอออนโลหะได้อย่างรวดเร็วและไม่ทำลายตัวอย่าง [6] จึงมีงานวิจัยหลายงานวิจัยมุ่งเน้นพัฒนาการออกแบบ และสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์เพื่อใช้เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้สามารถนำมาตรวจวัดไอออนโลหะได้อย่างมีความจำเพาะเจาะจงและมีความไวในการวิเคราะห์สูง แต่กระบวนการสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์เพื่อให้ความจำเพาะเจาะจงสูงนั้น ต้องใช้วิธีการในการสังเคราะห์ที่มีความยุ่งยาก และสารเคมีค่อนข้างมีราคาแพง จึงมีการประยุกต์นำฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์มาพัฒนาต่อยอดหรือทำเป็นชุดตรวจสอบไอออนโดยการนำโมเลกุลเซนเซอร์ไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็น Solid support บางประเภท เช่นพอลิเมอร์ (Polymer) [7], วัสดุที่มีรูพรุน (Mesoporous materials) [8], ผิวกระจก และทอง (Glass and gold surface) [9,10] เนื่องจากสามารถพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจวัด ที่มีความไว มีความจำเพาะเจาะจงสูง และสามารถนำโมเลกุลเซนเซอร์ที่ผ่านการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์ให้ออนแล้วกลับมาใช้ใหม่ได้ ต่อมาได้มีการพัฒนาการนำโมเลกุลเซนเซอร์ไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัสดุจำพวกอนุภาคแม่เหล็ก ซึ่งส่วนใหญ่ที่นำมาใช้งานจะอยู่ในรูปอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์แมกนีไทต์หรือแมกนีไซต์ การนำอนุภาคแม่เหล็กมาใช้นั้นเนื่องจากอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์เมื่อมีขนาดเล็กจนถึงระดับนาโนจะมีสมบัติที่เปลี่ยนไป คือมีสมบัติแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก (Super Paramagnetic; SP) ส่งผลทำให้มีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่เสถียรเนื่องจากผลของอุณหภูมิจึงทำให้ไม่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้าง และมีสมบัติชนิดโดเมนเดี่ยวเสถียร (Stable Single Domain; SSD) จึงง่ายต่อการติดตามและแยกกลับด้วยสนามแม่เหล็ก [11] แต่เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กจะเกิดปฏิกิริยา bipolar ระหว่างอนุภาคทำให้เกิดการรวมตัวจับกันเป็นก้อน เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายเนื่องจากอนุภาคเหล็กออกไซด์มีขนาดยิ่งเล็กลงจะมีพื้นที่ผิวมาก [12] นอกจากนี้ไม่สามารถใช้จับกับโมเลกุลต่างๆ ได้โดยตรง ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงผิวอนุภาคแม่เหล็กและทำให้มีโครงสร้างที่สามารถจับกับโมเลกุลต่างๆ ได้ โดยมีงานวิจัยหลายงานวิจัยได้ทำการศึกษาการนำวัสดุจำพวกสารอนินทรีย์และพอลิเมอร์อินทรีย์ มาใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ เช่นพอลิเมทิลเมทาอะคริเลต [13], ซิลิกอนไดออกไซด์ [14], ไคโตซาน [15] และพอลิเอทิลีนไกลคอล [16] เป็นต้น

งานวิจัยนี้จึงทำการพัฒนาเซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักในน้ำบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ซึ่งเป็นสารที่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อจับไอออนโลหะที่จำเพาะ โดยการตรึงสารนี้ไว้บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 2 ชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่ พอลิแซ็กคาไรด์และพอลิเมทิลเมทาอะคริเลต เพื่อศึกษาการเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรวบตรึงอนุภาคนี้นี้ไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก โดยออกแบบการตรวจวัดไอออนโลหะหนักในท่อใส่สารระดับไมโครลิตร และการหาความจำเพาะเจาะจงกับไอออนโลหะของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิดด้วยอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) รวมทั้งศึกษาโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนทางด้านทฤษฎีระเบียบวิธีเด้นซิติฟังก์ชันแนล (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G (d,p) [17] เพื่อยืนยันความจำเพาะของสารนี้ต่อไอออนโลหะ โดยศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และการเปลี่ยนแปลงทางการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเมื่อจับไอออนของโลหะ 4 ชนิด ได้แก่ไอออนเงิน ไอออนทอง ไอออนตะกั่ว และไอออนปรอท

## 1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

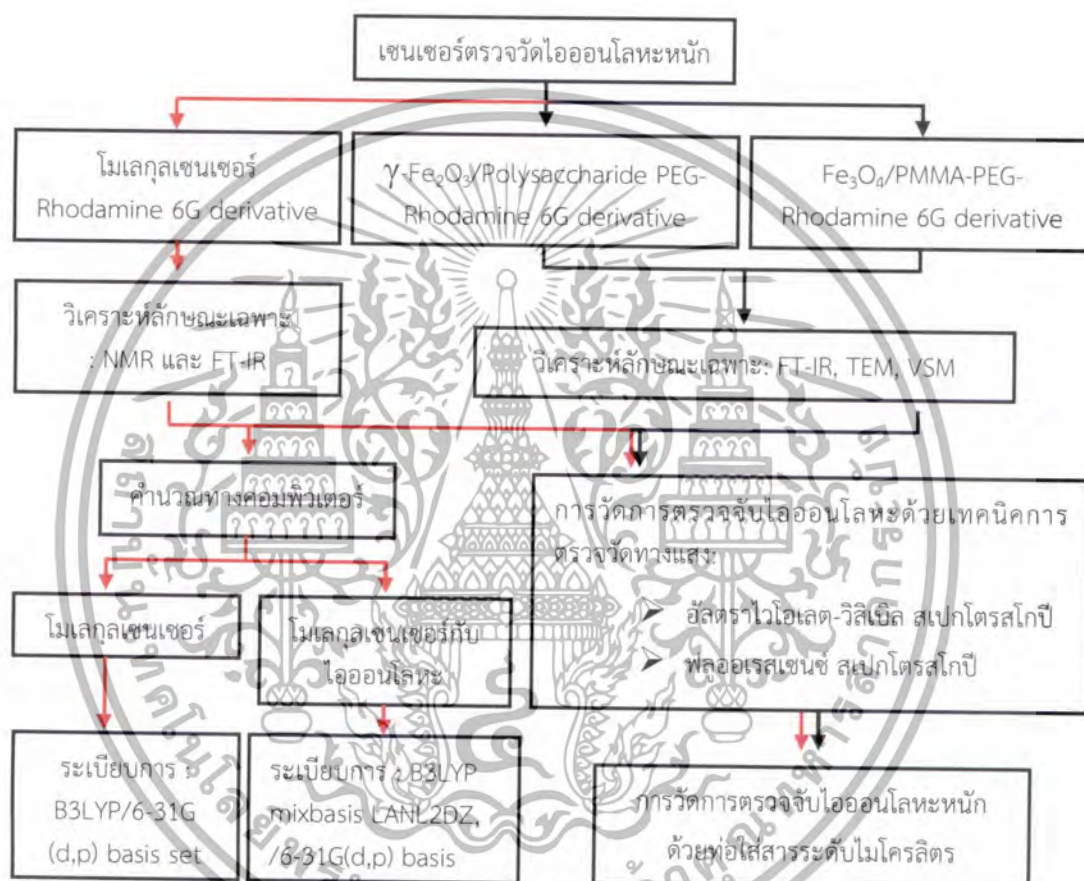
1.2.1 ศึกษาการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิด สำหรับเป็นตัวตรวจวัดไอออนโลหะหนักในน้ำ

1.2.2 ศึกษาการเพิ่มระดับสัญญาณแสงโดยด้วยการรวบตรึงอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็กภายในท่อใส่สารระดับไมโครลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2.3 ศึกษาทางด้านทฤษฎีโดยใช้การคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยเทคนิค DFT ในการทำนายแนวโน้มสมบัติทางโครงสร้าง ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เมื่อจับไอออนของโลหะ 4 ชนิดได้แก่ ไอออนเงิน ไอออนทอง ไอออนตะกั่ว และไอออนปรอท

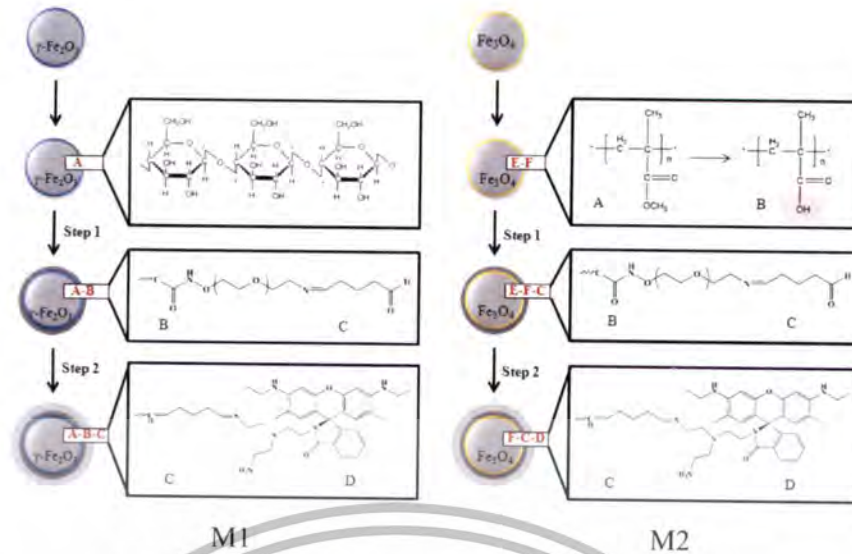
### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย



รูปที่ 1.1 แผนภาพสรุปงานวิจัย

1.3.1 ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ โดยตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่ พอลิแซ็กคาไรด์และพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยทำการเชื่อมต่อโมเลกุลสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนกับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอลและกลูตารัลดีไฮด์ ดังรูปที่ 1.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.2 การตรึงอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโนสองชนิด

1.3.2 ศึกษาความจำเพาะเจาะจง และความสามารถในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักและไอออนชนิดต่างๆ ในรูปของสารละลายของอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีน และอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิด

1.3.2 ศึกษาการวัดสัญญาณทางแสงของอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีน และการเพิ่มระดับสัญญาณแสงของอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิดด้วยการรวบตรึงอนุภาคนี้ไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็กเมื่อจับไอออนโลหะที่จำเพาะ

1.3.3 ศึกษาหลักการ และทฤษฎีของเซนเซอร์ทางเคมี โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมผ่านทางโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ ในการหาสมบัติทางโครงสร้าง พลังงาน และสมบัติทางแสงของโมเลกุลสารอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีน

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิดให้มีความจำเพาะเจาะจงสูง (high selectivity) กับไอออนโลหะหนัก

1.4.2 สามารถนำอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนและอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์สองชนิดมาประยุกต์ใช้ตรวจวัดไอออนโลหะในท่อใส่สารระดับไมโครลิตร เพื่อทดสอบสารที่มีปริมาณน้อยและสามารถเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรวบตรึงอนุภาคนี้ไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก

1.4.3 สามารถอธิบายผลความจำเพาะของโมเลกุลอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนที่ได้จากทฤษฎีการคำนวณทางเคมีควอนตัม โดยคาดว่าผลที่คำนวณได้สามารถยืนยันความจำเพาะของสารนี้ต่อไอออนโลหะได้ โดยมีแนวโน้มใกล้เคียงกับผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.5 รายละเอียดของงานวิจัย

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้แบ่งออกเป็น 5 ส่วน โดยในแต่ละบทมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

บทที่ 1 บทนำ กล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา จุดมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ ขอบเขตของงานวิจัย ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ และรายละเอียดของการศึกษาวิทยานิพนธ์

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการทํางาน เป็นส่วนของทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ประกอบด้วยหลักการออกแบบโครงสร้าง หลักการทํางาน การประยุกต์ใช้ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ เพื่อใช้เป็น “Self assembled monolayer” ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาค เหล็กออกไซด์ เพื่อที่จะใช้เป็นวัสดุที่เป็น Solid support ให้กับสารฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ พร้อมทั้ง นำเสนองานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ และนำมาพัฒนาบนพื้นผิวของ อนุภาคแม่เหล็ก เพื่อเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการนำไปใช้ตรวจวัดไอออนโลหะ ทฤษฎีเกี่ยวกับ ระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic system) รวมถึงเทคนิคในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

บทที่ 3 การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ซึ่ง ประกอบด้วยเครื่องมือและอุปกรณ์, สารเคมี, เทคนิคและขั้นตอนการเตรียมสารในการวิเคราะห์, การศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน การศึกษาการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 2 ชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่ พอลิ แฉ็กคาไรด์ และพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยทำการเชื่อมต่อโมเลกุลสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน กับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอลและ กลูตารัลดีไฮด์ จากนั้นทำการวิเคราะห์ เอกลักษณะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) และ สมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer; VSM)

บทที่ 4 การตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสง โดยทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทาง คุณสมบัติกายภาพเชิงแสงของสารประกอบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และสารประกอบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปีและเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี ในสภาวะที่มีไอออนโลหะต่างๆ รวมทั้ง ศึกษาในเชิงคุณภาพและปริมาณของไอออนโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่างๆ จากนั้นทำการทดสอบวัด ไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร เพื่อทดสอบสารปริมาณน้อยและศึกษาการเพิ่มระดับ สัญญาณแสงด้วยการรวบตรึงอนุภาคนีไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก

บทที่ 5 การวิเคราะห์การตรวจวัดไอออนด้วยเทคนิคทางเคมีควอนตัม (Quantum Chemical Calculations) เพื่อยืนยันความจำเพาะของสารนี้กับไอออนโลหะ

บทที่ 6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์มีการออกแบบให้มีระบบโครงสร้างโมเลกุล (Molecular system) ที่สามารถเหนี่ยวนำให้ทำงานได้โดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น (Light-induced logic operation) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาออกแบบโครงสร้างโมเลกุลเพื่อใช้ในการดักจับโมเลกุล หรือไอออนบางชนิด ซึ่งการออกแบบระบบโครงสร้างโมเลกุลนี้จะใช้ระบบแสงเข้าไปเป็นตัวกระตุ้นระบบโมเลกุลเซนเซอร์ และจะแสดงผลการเปลี่ยนแปลงทางคุณสมบัติกายภาพเชิงแสง (Photophysical) ของโมเลกุลเซนเซอร์ออกมา โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้แก่ การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ และ/หรือการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลต

ปัจจุบันการสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถใช้เป็นเครื่องมือในการตรวจวัดไอออนที่มีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) และมีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) สูง สามารถตรวจวิเคราะห์ไอออนได้ทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี สำหรับการตรวจวัดไอออนด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปีถือได้ว่าเป็นเทคนิคทางเลือก สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์เช่นเดียวกับเทคนิคมาตรฐาน รวมทั้งมีข้อได้เปรียบหรือข้อดีหลายประการ โดยเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถตรวจสอบไอออนได้อย่างรวดเร็ว ใช้สารปริมาณสารน้อย (1-3 มิลลิลิตร) สามารถใช้วิเคราะห์ตัวอย่างแบบต่อเนื่องได้ (Continuous monitoring) มีค่าใช้จ่ายในการตรวจวัดต่ำ และสามารถตรวจวัดไอออนโลหะได้ในระดับความเข้มข้นต่ำ โดยทั่วไป detection limits จะอยู่ในช่วง parts per million (ppm) ถึง parts per billion (ppb) หรือเทียบเท่าระดับใกล้เคียงเครื่องมือมาตรฐานเมื่อเทียบกับเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานแบบอื่นๆ ที่ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ซึ่งเทคนิคมาตรฐานที่ใช้ได้แก่เทคนิค Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) และ Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) เป็นต้น แต่เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวต้องใช้ปริมาณสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ในปริมาณมาก ทำให้สิ้นเปลืองปริมาณสารซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมกับตัวอย่างทางชีวภาพ เช่นการหาปริมาณโลหะในเลือดหรือปัสสาวะไม่เหมาะสมกับระบบการวิเคราะห์อย่างต่อเนื่อง (Continuous monitoring) รวมทั้งเครื่องมือที่ใช้มีราคาแพงและเครื่องมือยังมีขนาดใหญ่ ต้องใช้ก๊าซเป็นตัวพา (Carrier) รวมถึงเชื้อเพลิง (Fuel gas) [21,22] จึงไม่เหมาะสมกับการใช้ทดสอบปริมาณโลหะหนักในภาคสนามหรือการพัฒนาเป็นอุปกรณ์ทดสอบ นอกจากนี้การใช้เทคนิคดังกล่าวต้องคำนึงถึงการกำจัดสารรบกวนในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในสารตัวอย่างน้ำกร่อย น้ำทะเล สิ่งมีชีวิตจากทะเล หรือ ดินตะกอน ซึ่งมีการปนเปื้อนของเกลือในตัวอย่งที่ต้องการวิเคราะห์อยู่เป็นจำนวนมาก และจะค่าไม่ต่ำกว่าครึ่งหนึ่ง อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้เกิดการอุดตันของเกลือขณะทำการวิเคราะห์ (Salt-clogging) นอกจากนี้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) มีข้อดีกว่าอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) โดยมีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) สูงกว่า 1-3 เท่า โดยมี Lifetime ของ Excited singlet state สั้นมาก ( $10^{-5}$  วินาทีหรือน้อยกว่า) และมี Linear concentration range กว้างกว่า ทั้งนี้ยังสามารถจัดปัญหาการปนเปื้อนจากสารประกอบอินทรีย์ หลายชนิดที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นเดียวกันกับที่ปรอทดูดกลืนได้ด้วย

การสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนนั้นเนื่องจากไอออนโลหะมีบทบาท และหน้าที่สำคัญในระบบชีวภาพและสิ่งแวดล้อม ไอออนโลหะหลายชนิดมีความจำเป็น และมีประโยชน์ในระบบชีวภาพและร่างกายมนุษย์ เช่น แคลเซียม, โซเดียม และสังกะสีเมื่อมีในปริมาณที่เหมาะสม บางชนิดมีความเป็นพิษร้ายแรง เช่นปรอท สารหนู แคดเมียม โคบอลต์ และตะกั่ว ซึ่งเป็นโลหะจำพวกโลหะหนัก โดยความเป็นพิษของโลหะเกิดจากร่างกายได้รับโลหะหนักซึ่งมีผลทำให้การทำงานของระบบส่วนกลางผิดปกติ โลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท มีผลต่อการทำงานของไต ส่วนร่างกายที่ได้รับโลหะหนักเกิด โคเดียม และแคดเมียม มากเกินไปจะมีผลเสียต่อกระดูก ฟัน และผิวหนัง [18] The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) เป็นองค์กรที่ก่อตั้งขึ้นเพื่อศึกษาผลกระทบต่อสุขภาพและคุณภาพชีวิตที่ลดลงจากสารอันตรายต่างๆ โดยได้รวบรวมรายการโลหะหนักที่เป็นอันตรายและจัดอันดับไว้เป็น Top 20 Hazardous Substances (2011) [19] ตัวอย่างเช่น อาเซนิกเป็นโลหะหนักในลำดับที่ 1 ใน Top 20 Hazardous Substances ของ ATSDR ได้จัดอันดับไว้ ความเป็นพิษเฉียบพลันจากโลหะหนักในผู้ใหญ่ ส่วนใหญ่มีสาเหตุมาจาก อาเซนิกอาเซนิกจะถูกปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้จากกระบวนการถลุงแร่จำพวกทองแดง สังกะสี และตะกั่วกระบวนการผลิตสารเคมีและแก้ว รวมถึงกระบวนการผลิตยาฆ่าแมลง นอกจากนี้ยังพบในแหล่งอื่นๆอีก เช่น สี ยาเบื่อหนู ยาฆ่าเชื้อรา โดยอวัยวะเป้าหมายที่อาเซนิกเข้าไปทำปฏิกิริยาก็คือ ในเลือด ไต ระบบประสาทส่วนกลาง และระบบย่อยอาหาร ต่อมาตะกั่วเป็นโลหะหนักในลำดับที่ 2 ใน Top 20 Hazardous Substances ของ ATSDR ได้จัดอันดับไว้ การได้รับตะกั่วในปริมาณหนึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดความเป็นพิษเฉียบพลันจากโลหะหนักในเด็กตะกั่วมักถูกใช้ในท่อส่งน้ำ ท่อระบายน้ำ และอุปกรณ์ทางทหาร ในทุกๆ ปีมีการใช้ตะกั่วในกระบวนการผลิตต่างๆ ในปริมาณ 2.5 ล้านตันทั่วโลกซึ่งส่วนใหญ่ใช้ในแบตเตอรี่ การหุ้มสายเคเบิล และกระสุน นอกจากนี้ยังพบในเม็ดสี พลาสติกพีวีซี ดินสอ และยาฆ่าแมลง โดยอวัยวะเป้าหมายหลักที่ตะกั่วเข้าไปทำปฏิกิริยาก็คือ กระดูก สมอง ไตและต่อมไทรอยด์ ลำดับที่ 3 คือปรอทเป็นโลหะใน Top 20 Hazardous Substances ของ ATSDR ได้จัดอันดับไว้ ซึ่งปรอทที่พบในสิ่งแวดล้อมเกิดจากการสีกกร่อนของหินต้นกำเนิดที่มีสารปรอทปะปนอยู่ การปล่อยก๊าซจากภูเขาไฟระเบิด เป็นต้น โดยทั่วไปปรอทอยู่ใน 3 รูปแบบคือ ธาตุปรอท (Metallic mercury) สารอินทรีย์ปรอท (Organic mercury) และสารอนินทรีย์ปรอท (Inorganic mercury) มีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องมีสีคล้ายเงินและจากกิจกรรมของมนุษย์ ซึ่งถือเป็นแหล่งกำเนิดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักของปรอท ได้แก่ น้ำเน่าเสีย ของเสียอันตราย มลพิษทางอากาศจากโรงไฟฟ้าที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล โรงงานผลิตปูนซีเมนต์ เต้าเผาขยะ และอุตสาหกรรมที่ใช้ปรอทบางประเภทเช่น อุตสาหกรรมการผลิตหลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ การทำเหมืองแร่ การผลิตกระดาษ เป็นต้น โดยปรอทที่อยู่ในอากาศสามารถแพร่กระจายไปได้ทั่วโลกโดยกระแสลม และกลับสู่ผิวโลกในรูปฝน รวมทั้งสะสมในแต่ละลำดับขั้นของห่วงโซ่อาหาร ปรอทถูกยกเลิกใช้เป็นส่วนประกอบของสีและยาฆ่าแมลงมาตั้งแต่ปี 1990 แต่ยังคงใช้ในเทอร์โมมิเตอร์ เทอร์โมสแตท และวัสดุอุดฟัน โดยอวัยวะเป้าหมายหลักที่ปรอทเข้าไปทำปฏิกิริยา คือ สมอง ระบบประสาทและไต รวมถึงการนำไปสู่โรคมิยามะตะ สำหรับแคดเมียมเป็นโลหะหนักในลำดับที่ 7 ใน Top 20 Hazardous Substances ของ ATSDR ได้จัดอันดับไว้ แคดเมียมเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการทำเหมืองแร่และถลุงแร่ตะกั่วและสังกะสี แคดเมียมมักถูกใช้ในแบตเตอรี่นิกเกิล-ตะกั่ว พลาสติกพีวีซี และเม็ดสี นอกจากนี้แคดเมียมสามารถพบในดินเนื่องจากการใช้ยาฆ่าแมลงยาฆ่าเชื้อรา และปุ๋ยแคดเมียมถูกดูดซับ 15-50 % ในระบบทางเดินหายใจ และถูกดูดซับในลำไส้ประมาณ 2-7 % โดยอวัยวะเป้าหมายหลักที่แคดเมียมเข้าไปทำปฏิกิริยา คือ ตับ สมอง ปอดและกระดูก [19] สำหรับประเทศไทยได้มีการกำหนดค่ามาตรฐานความปลอดภัยตามประกาศกระทรวงมหาดไทยเรื่องความปลอดภัยในการทำงานเกี่ยวกับภาวะแวดล้อม (สารเคมี) ยกตัวอย่างเช่นปรอทกำหนดให้มีปริมาณความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมให้มีได้ ไม่ว่าจะระยะเวลาใดของการทำงานปกติต้องไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่ออากาศ 1 ลูกบาศก์เมตร และประกาศกระทรวงสาธารณสุขฉบับที่ 98 (พ.ศ. 2529) เรื่องมาตรฐานอาหารที่มีสารปนเปื้อนมีข้อกำหนดเกี่ยวกับการปนเปื้อนของปรอทในอาหาร ไม่เกิน 0.5 มิลลิกรัมต่ออาหาร 1 กิโลกรัม สำหรับอาหารทะเลและไม่เกิน 0.02 มิลลิกรัม ต่ออาหาร 1 กิโลกรัมสำหรับอาหารทั่วไป ต่อมาคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติประกาศกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดินตามประกาศ ฉบับที่ 8 (พ.ศ. 2537) โดยตั้งมาตรฐานของโลหะหนักดังตารางที่ 1 [20]

ตารางที่ 2.1 มาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน <sup>[20]</sup>

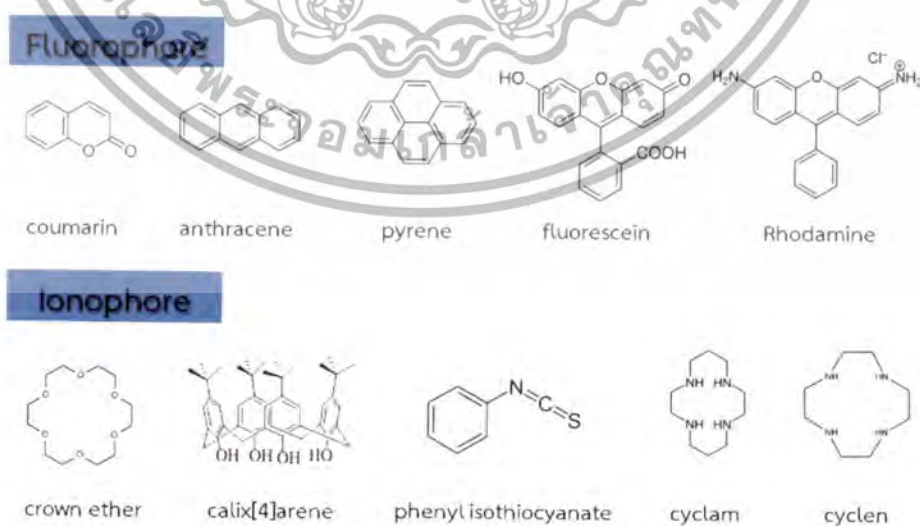
โลหะหนัก	ปริมาณไอออนโลหะ (มิลลิกรัมต่อลิตร)
ทองแดง (Cu)	0.1
นิกเกิล (Ni)	0.1
แมงกานีส (Mn)	1
สังกะสี (Zn)	1
ตะกั่ว (Pb)	0.05
ปรอททั้งหมด (Total Hg)	0.002
สารหนู (As)	0.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1 ระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

ระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ไอออนได้มีการค้นพบมานานกว่า 20 ปีและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยมีการออกแบบระบบเซนเซอร์ให้มีระบบโครงสร้างโมเลกุล (Molecular System) ที่สามารถเหนี่ยวนำให้ทำงานได้โดยการใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น และเมื่อเซนเซอร์เกิดการดักจับไอออนโลหะจะแสดงผลทางการฟลูออเรสเซนซ์และ/หรือการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยทั่วไปโครงสร้างของโมเลกุลที่ถูกออกแบบเหล่านี้จะประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 ส่วนของฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการแสดงคุณสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ หรือเป็นส่วนที่แสดงสัญญาณ (Signaling moiety) โดยการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม และส่วนที่ 2 ส่วนของไอโอโนฟอร์ (Ionophore) ซึ่งเป็นส่วนที่แสดงการดักจับไอออน (Ion Recognition Moiety) ซึ่งโครงสร้างทั้งสองส่วนนี้จะต่อกันโดยตรงด้วยพันธะโควาเลนต์หรือต่อกันโดยใช้ตัวเชื่อม ดังนั้นระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์นี้มักจะถูกเรียกว่า “ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ (Fluoroionophore)” [23]

ในการทำงานของระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ส่วนที่แสดงสัญญาณเปรียบเสมือนทรานสดิวเซอร์ (transducer) ซึ่งทำการเปลี่ยนข้อมูลของเหตุการณ์ดักจับไอออนโลหะ (Recognition event) ไปสู่การเปลี่ยนสัญญาณทางแสง (Optical signal) และแสดงผลโดยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติกายภาพเชิงแสง (Photophysical characteristics) ของฟลูออโรฟอร์ ตัวอย่างของฟลูออโรฟอร์ที่นำมาใช้ในระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ได้แก่ Coumarin, Anthracene, Pyrene, และ Rhodamine เป็นต้น และตัวอย่างไอโอโนฟอร์ที่นำมาใช้ในระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ ได้แก่ Crown Ether, Calix[4]arene, Phenyl Isothiocyanate, Cyclam และ Cylene เป็นต้น ดังรูปที่ 2.1 [18]



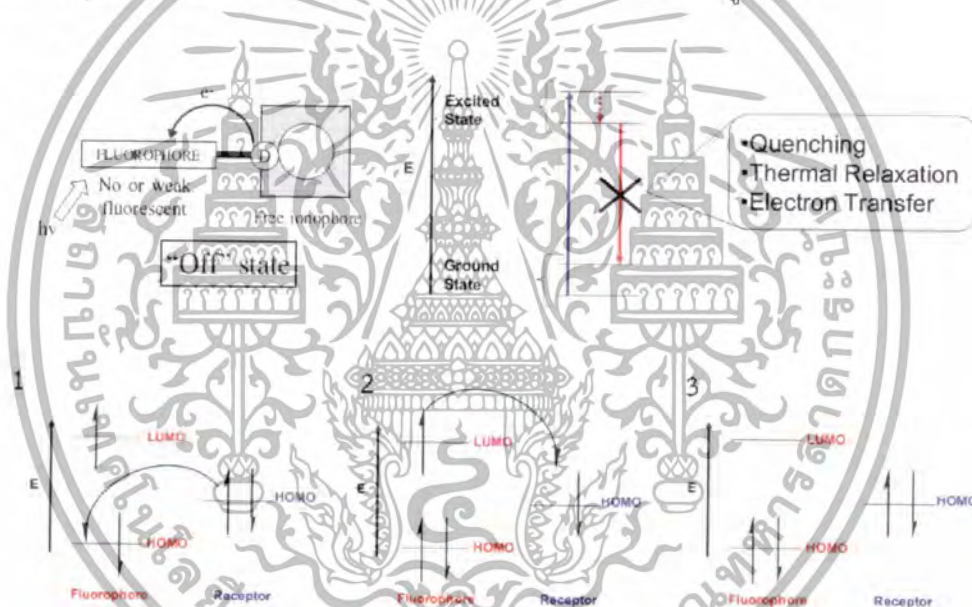
รูปที่ 2.1 โครงสร้างเคมีของฟลูออโรฟอร์ และไอโอโนฟอร์บางชนิด<sup>[18]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Photoinduced Electron Transfer (PET) process [28]

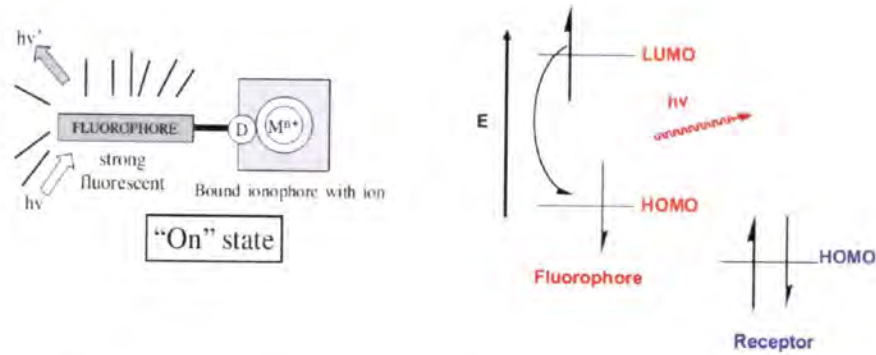
ในการออกแบบ PET- เซนเซอร์จะต้องออกแบบส่วนของไอออนฟลูออโรโพรให้มีส่วนที่มีหมู่ที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน (electron donor) ตัวอย่างเช่น ไอออนฟลูออโรโพรที่มีหมู่เอมีน ( $-NH_2$ ) หรือเอไมด์ ( $-CONH-$ ) และออกแบบฟลูออโรโพรให้ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน (electron acceptor) โดยการทำงานของโมเลกุลเซนเซอร์ชนิดนี้ในสถานะที่ยังไม่มีไอออนโลหะเซนเซอร์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง และดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม อิเล็กตรอนของฟลูออโรโพรที่อยู่ในระดับพลังงานสถานะพื้น (The Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) จะรับพลังงานและเคลื่อนที่ไปสู่สถานะกระตุ้น (The Lowest Occupied Molecular Orbital; LOMO) และจากนั้นอิเล็กตรอนในระดับพลังงานสถานะพื้นของไอออนฟลูออโรโพรจะเคลื่อนที่ไปสู่สถานะพื้นของฟลูออโรโพร หรือเกิด Intramolecular Electron Transfer Quenching นั่นเอง ซึ่งในสถานะนี้ระบบโมเลกุลเซนเซอร์จะไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์เนื่องจากมีกระบวนการ PET เกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กลไกและลักษณะการทำงานที่เกิดกระบวนการ PET-เซนเซอร์ [18]

ในทางตรงกันข้าม สถานะที่ยังมีไอออนโลหะเซนเซอร์เกิดอันตรกิริยากับไอออนฟลูออโรโพรจะทำให้ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานสถานะพื้นของไอออนฟลูออโรโพร มีพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงานสถานะพื้น (HOMO) ของฟลูออโรโพรจึงทำให้ไม่สามารถเกิดการส่งผ่านอิเล็กตรอน/หรือเกิดกระบวนการ PET ระหว่างไอออนฟลูออโรโพร และฟลูออโรโพรได้ ดังนั้นสถานะที่มีการดักจับไอออนจะเกิดการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ออกมา โดยความเข้มของการฟลูออเรสเซนซ์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนโลหะ โดยกลไกและลักษณะการทำงานแสดงดังรูปที่ 2.5

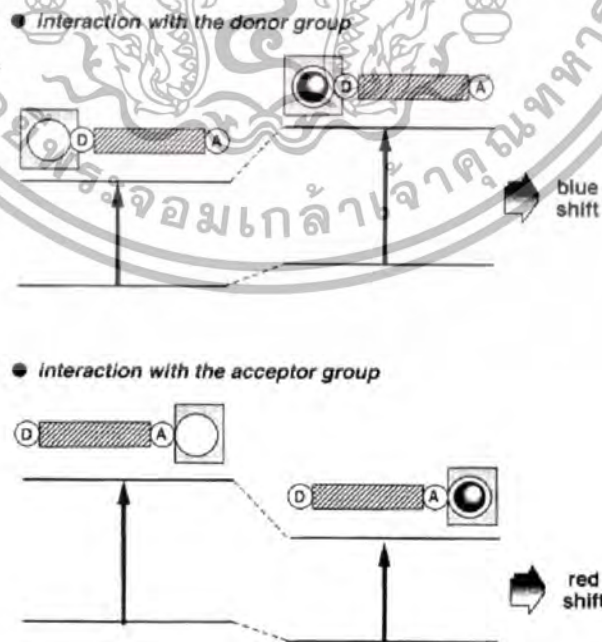
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 กลไกและลักษณะการทำงานที่ไม่เกิดกระบวนการ PET-เซนเซอร์ [18]

Photoinduced Charge Transfer (PCT) process

สำหรับ PCT-เซนเซอร์ จะต้องออกแบบฟลูออโรฟอร์ที่ประกอบไปด้วยส่วนที่ให้อิเล็กตรอน (Electron Donating Group) ตัวอย่างเช่น หมู่เอมีน (-NH<sub>2</sub>) และส่วนที่ดึงอิเล็กตรอน (Electron with Drawing Group) เช่น ไนโตร (-NO<sub>2</sub>) หรือหมู่ Sulfonyl ซึ่งทำให้เกิด Internal Charge Transfer (ICT) จากหมู่ให้อิเล็กตรอนไปสู่หมู่ดึงอิเล็กตรอนภายในฟลูออโรฟอร์ได้โดยเมื่อระบบโมเลกุลเซนเซอร์เกิดอันตรกิริยากับไอออนส่งผลให้ที่ระดับโมเลกุลของฟลูออโรฟอร์เปลี่ยนแปลงไป โดยทำให้ความเข้มของการฟลูออเรสเซนซ์เป็นส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนโลหะที่ถูกโมเลกุลเซนเซอร์ดักจับ นอกจากนี้จะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของแถบสเปกตรัม (Spectroscopic Band) อีกด้วยโดยกลไกและลักษณะการทำงานแสดงดังรูปที่ 2.6

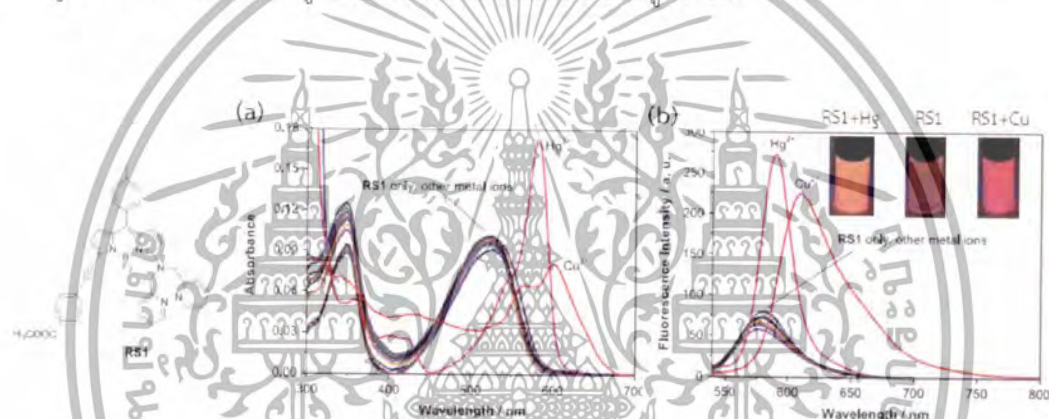


รูปที่ 2.6 กลไกการดักจับไอออนโลหะของระบบโมเลกุลเซนเซอร์โดยกระบวนการ PCT-เซนเซอร์ [28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเห็นได้ว่ากระบวนการ PCT-เซนเซอร์เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน จึงมีประโยชน์มากเมื่อโมเลกุลเซนเซอร์ดักจับไอออนโลหะแล้วเกิดการเปลี่ยนสีได้ เช่นเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ความยาวคลื่นในช่วงแสงตามองเห็น (Visible Region) ซึ่งการที่สารเปลี่ยนสีไปภายหลังจากการดักจับไอออนของโลหะที่ความเข้มข้นต่างๆ ทำให้สามารถตรวจวัดปริมาณไอออนเชิงปริมาณได้ทั้งเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี และเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี รวมทั้งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า คุณสมบัติเช่นนี้จึงถูกนำมาพัฒนาต่อยอดเพื่อใช้เป็นชุดตรวจสอบไอออน (strip test) หรือใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดไอออนภาคสนาม

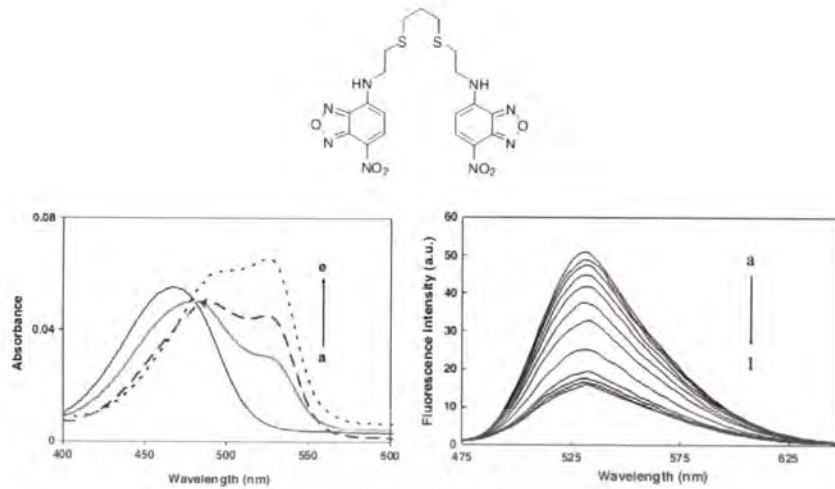
ตัวอย่าง PCT-เซนเซอร์เช่น Shouchun Yin และคณะ [29] ทำการสังเคราะห์โมเลกุล RS1 เซนเซอร์ มีโครงสร้างดังภาพที่ 2.7 สำหรับตรวจวัดไอออนของปรอทและทองแดง จากผลการทดลองภายหลังโมเลกุลเซนเซอร์ดักจับไอออนของปรอทแสดงให้เห็นว่าสภาพแวดล้อมเชิงจุลภาค และสมบัติการดูดกลืนแสง และการฟลูออเรสเซนซ์เปลี่ยนแปลงไปดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ RS1 (a) การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล และ (b) การฟลูออเรสเซนซ์ก่อน และ หลังจับไอออนโลหะ [29]

ตัวอย่างการทำงานของโมเลกุลเซนเซอร์เป็นแบบ Photoinduced Charge Transfer (PCT) process เช่น การออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์แบบใหม่ที่มีความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) กับไอออนปรอท โดยออกแบบให้ส่วนไอออนฟอโรฟอโรประกอบด้วยไนโตรเจน และซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบหลักในโมเลกุล [30] เนื่องจากไอออนปรอท ( $Hg^{2+}$ ) มีค่า high affinity กับ soft donor เช่น อะตอมไนโตรเจน และ/หรือซัลเฟอร์ซึ่งจะทำให้การดักจับไอออนมีความเฉพาะเจาะจง และมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งโครงสร้างที่ถูกออกแบบแสดงดังรูปที่ 2.8 โดยการดักจับไอออนทำให้เกิดการเปลี่ยนช่วงการดูดกลืนของเซนเซอร์ จากเดิมที่มีความยาวคลื่นที่ให้ความเข้มสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ 460 nm ไปเป็นช่วงการดูดกลืนที่มีความยาวที่ 530 nm และทำให้เซนเซอร์แสดงสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ลดลงเป็นสัดส่วนผกผันกับปริมาณของไอออนปรอทที่เพิ่มขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงช่วงการดูดกลืนของแสงที่เกิดขึ้นนี้เป็นผลทำให้สารละลายของโมเลกุลเซนเซอร์เปลี่ยนสีจากสารละลายสีเหลืองเป็นสารละลายสีชมพู โดยการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า

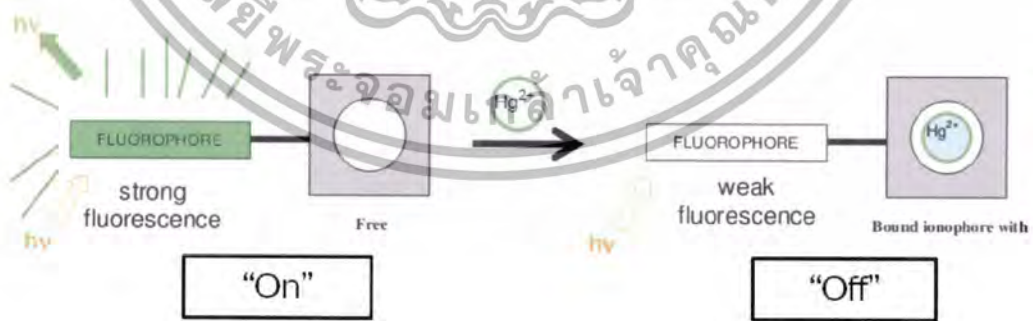
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ NBD-เฟนิลอะซิเตต และลักษณะการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีการดักจับไอออนปรอท [30]

OFF-ON-OFF Fluorescent Signaling Behavior

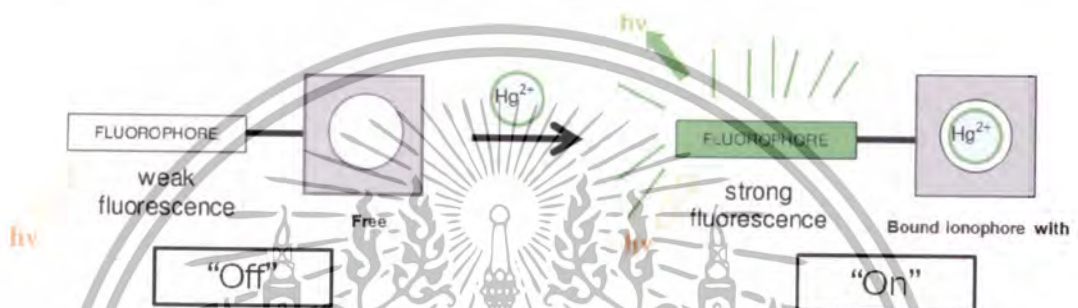
ในการออกแบบระบบการทำงานของโมเลกุลเซนเซอร์แบบ ON-OFF Fluorescence Signaling Behavior สามารถอธิบายได้โดย เมื่อไม่มีการจับไอออนโลหะจะเกิดการฟลูออเรสเซนซ์ [On-state] ในทางตรงกันข้ามเมื่อมีไอออนโลหะที่มีความจำเพาะอยู่ในระบบและเกิดการดักจับอย่างเฉพาะเจาะจงด้วยไอออนฟอรัจะเกิดการลดลงของสัญญาณความเข้มของการฟลูออเรสเซนซ์ [Off-state] โดยกระบวนการนี้จะไปปรับความระบบโมเลกุลเซนเซอร์ทำให้สมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ออกมาเป็นสัดส่วนผกผันกับความเข้มข้นของไอออนโลหะโดยลักษณะการทำงานดังกล่าวนี้สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การเปลี่ยนแปลงทาง Photophysical Characteristic ของโมเลกุลเซนเซอร์ก่อนการดักจับไอออนปรอท และภายหลังการดักจับไอออนปรอท

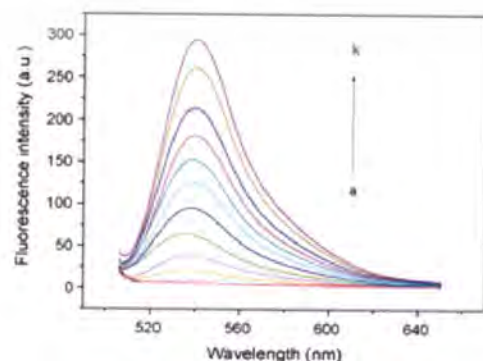
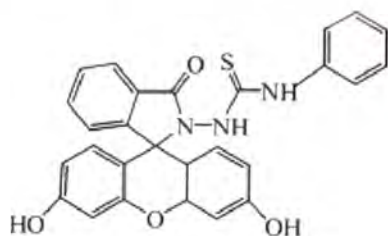
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในทางตรงกันข้ามยังสามารถออกแบบโดยให้ระบบการทำงานโมเลกุลเซนเซอร์เป็นแบบ OFF-ON Fluorescence Signaling Behavior โดยให้ระบบที่ทำการศึกษานี้เมื่อไม่มีการจับไอออนโลหะเกิดขึ้นจะไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์ [Off-state] อย่างไรก็ตามเมื่อมีไอออนโลหะที่มีความจำเพาะอยู่ในระบบและเกิดการดักจับอย่างเฉพาะเจาะจงด้วยไอโอโนฟอร์จะเกิดการเพิ่มขึ้นของสัญญาณความเข้มของการฟลูออเรสเซนซ์ [On-state] ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปิดวงของ Spirolactam ที่มีอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งเป็นตัวอย่างหนึ่งในการเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยจะแสดงสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ออกมาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนโลหะโดยลักษณะการทำงานดังกล่าวนี้สามารถแสดงได้โดยรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนแปลงทาง Photophysical characteristic ของเซนเซอร์ (ซ้าย) ก่อนการดักจับไอออนปรอท และ (ขวา) ภายหลังจากการดักจับไอออนปรอท [18]

ตัวอย่างการทำงานของโมเลกุลเซนเซอร์เป็นแบบ OFF-ON Fluorescence Signaling behavior งานวิจัยของ Xiao-Feng Yang และคณะ [31] ทำการออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์แบบใหม่ที่มีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) กับไอออนปรอท โดยออกแบบให้ส่วนไอโอโนฟอร์ประกอบด้วยออกซิเจนและซัลเฟอร์เป็นหมู่ที่ใช้จับไอออนปรอท และส่วนของฟลูออโรฟอร์เป็น Fluorescein Hydrazide ทำให้โมเลกุลเซนเซอร์แสดงสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ออกมาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทที่เพิ่มขึ้น (ดังรูปที่ 2.11) และสามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายได้ด้วยตาเปล่าจากไม่มีสีเป็นสีชมพู



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของ Fluorescein Hydrazide ต่อเข้ากับ Phenyl Isothiocyanate และ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ลักษณะการฟลูออเรสเซนซ์ภายหลังจากการดักจับไอออนปรอท [31] ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น แสดงให้เห็นได้ว่ามีกลไกการทำงานทางไอออนโลหะเซนเซอร์หลายแบบที่สามารถนำมาพัฒนาการออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์ ซึ่งสามารถช่วยในการอธิบายกระบวนการทางฟิสิกส์ ทั้งคุณสมบัติการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดปฏิกิริยาขึ้นระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนโลหะได้

### 2.1.3 หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

จากที่กล่าวมาข้างต้นโดยทั่วไปโมเลกุลเซนเซอร์จะประกอบด้วยสองส่วนคือ ส่วนของไอโอโนฟอร์ (Ionophore) และส่วนของฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) ดังนั้นการออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์สามารถปรับปรุงศักยภาพของโมเลกุลเซนเซอร์ได้โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างไอโอโนฟอร์และการเลือกใช้นิตของฟลูออโรฟอร์ เพื่อให้แสดงผลการเปลี่ยนแปลงทางคุณสมบัติกายภาพเชิงแสงเมื่อมีไอออนโลหะที่มีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) และมีความไวในการวิเคราะห์ (Sensitivity) สูงสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์

การปรับเปลี่ยนโครงสร้างไอโอโนฟอร์

โครงสร้างไอโอโนฟอร์หรือ Ion carrier เป็นส่วนที่แสดงการดักจับไอออน (Ion recognition moiety) ชนิดใดชนิดหนึ่งอย่างจำเพาะเจาะจง โดยทั่วไปเป็นสารอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น เช่น calix[36] arene crown ether cyclam cyclen หรือมีในธรรมชาติเช่น valinomycin (โพแทสเซียมเซนเซอร์) ซึ่งสารอินทรีย์เหล่านี้มีความสามารถในการดักจับไอออนและสามารถช่วยขนถ่ายไอออนได้ โดยกระบวนการดักจับเกิดขึ้นได้เนื่องจาก

1. มี Size fit requirement ที่เหมาะสม หมายถึง ไอโอโนฟอร์มีขนาดช่องว่างที่เหมาะสม (Cavity Entrapment) กับขนาดของไอออน
2. อาศัยการเกิดอันตรกิริยาที่เหมาะสม โดยที่ไอโอโนฟอร์มี chemical affinity ที่เหมาะสมกับไอออนที่ดักจับ เช่น ไอโอโนฟอร์มีส่วนที่ให้อิเล็กทรอนิกส์และไอออนโลหะทำหน้าที่รับอิเล็กทรอนิกส์ หรือมีทั้งสองคุณลักษณะ (1 และ 2) ซึ่งการดักจับไอออนที่ตินั้นต้องมีแรงกระทำที่ดึงดูดกันของไอโอโนฟอร์กับไอออนที่ถูกจับ แรงกระทำที่เกี่ยวข้องกับการดักจับระหว่างไอโอโนฟอร์กับไอออนนั้นเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาแบบ Noncovalent ได้แก่ Ligand-Metal Coordination, Cation- $\pi$  Interaction และ Cation-Dipole Interaction

จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่ามีการออกแบบโครงสร้างของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ โดยอาศัยหลักการเช่นหลักการของ “Preorganization” และ “Hard Soft Acid Base” เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดโลหะหนัก ดังต่อไปนี้

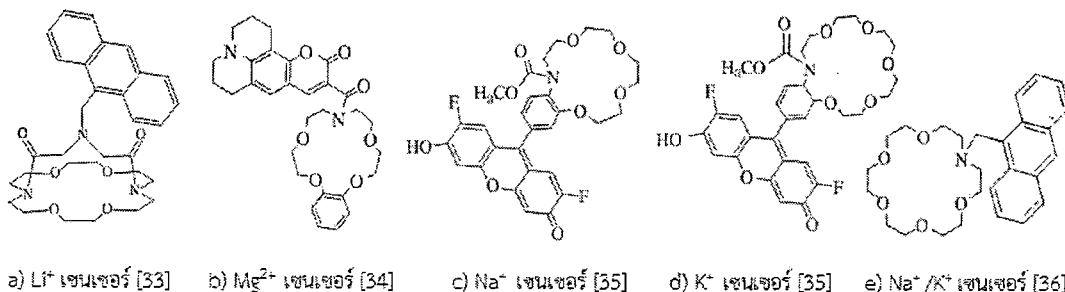
การพัฒนาไอโอโนฟอร์ที่มีขนาดเหมาะสมกับชนิดไอออน

ไอโอโนฟอร์ที่รู้จักกันดีได้แก่ Crown ether ซึ่งค้นพบครั้งแรกโดย Pedersen ในปี ค.ศ. 1967 ซึ่งโครงสร้างของ Crown ether เช่น 18-crown-6 ether มีรัศมี (radius) เท่ากับ 1.2-2.2 Å ซึ่งมีความจำเพาะต่อการดักจับไอออนต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลมีความยืดหยุ่น (flexible) มากเกินไป เมื่อเกิดอันตรกิริยาจึงเกิดการม้วนตัวพันรอบไอออน และทำให้สามารถดักจับได้ทั้งไอออนของโซเดียม (Na) ซึ่งมีรัศมี (Ionicradius) เท่ากับ 0.97 Å และโพแทสเซียม (K) ซึ่งมีรัศมี (Ionicradius) เท่ากับ 1.33 Å จึงทำให้ตรวจวัดไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งได้ยากเมื่อมีอีกไอออนเจือปน

จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีการพัฒนาไอโอโนฟอร์โดยพัฒนาจากโครงสร้างของ crown ether ร่วมกับหลักการ “Preorganization” ซึ่งมีหลักการว่า เมื่อไอโอโนฟอร์ดักจับไอออน ไอโอโนฟอร์ต้องปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้เหมาะสมกับไอออน ทั้งขนาดและรูปร่าง โดยกระบวนการนั้นต้องใช้พลังงานในทางตรงกันข้ามหากไอโอโนฟอร์มีความยืดหยุ่นน้อย มีขนาดและช่องว่างเหมาะสมกับไอออนแล้ว กระบวนการดังกล่าวจึงไม่จำเป็นต้องใช้ โดยอาศัยพลังงานเล็กน้อยเพื่อปรับรูปร่างให้เหมาะสมกับไอออน ซึ่งกระบวนการ “Preorganization” นี้จะทำให้ไอโอโนฟอร์จับกับไอออนอย่างจำเพาะเจาะจงและมีประสิทธิภาพมากขึ้น สำหรับตัวอย่างงานวิจัยที่มีการศึกษาโดยโดยใช้หลักการ Preorganization เช่นงานวิจัย Wanichacheva และคณะ [33] ได้มีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างไอโอโนฟอร์ 18-crown-6 ether โดยการเพิ่มวงที่สองเข้าไปในโครงสร้างของ 18-crown-6 ether ดังรูปที่ 2.12a ซึ่งขนาดของไอโอโนฟอร์ที่ถูกกำหนดให้มีความยืดหยุ่นน้อยลง และมีขนาดเล็กลงเหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไอออนลิเทียมที่มีรัศมีของไอออนเท่ากับ 0.6 Å ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า โมเลกุลไอออนเซนเซอร์นี้มีความจำเพาะเจาะจงกับลิเทียมสูงขึ้นมา

ต่อมาได้มีการศึกษาโครงสร้าง Crown ether ชนิด  $C_{34}$ -crown เมื่อเกิดอันตรกิริยาจึงเกิดการม้วนตัวพันรอบไอออน แสดงให้เห็นว่ามีความยืดหยุ่นมาก และทำให้สามารถดักจับได้ทั้งไอออนของแคลเซียม และแมกนีเซียมได้อย่างจำเพาะเจาะจงจึงมีการศึกษาโดย Taziaux และคณะ [34] ได้มีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้มีความยืดหยุ่นน้อยโดยการเพิ่มหมู่เบนซีนต่อเข้ากับ  $C_{34}$ -crown ดังรูปที่ 2.12b ส่งผลทำให้มีขนาดที่มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนแมกนีเซียม

ตัวอย่างที่เกี่ยวข้องกับการใช้ หลักการ “Preorganization” ยังมีอีกมากมายเช่น Martin และคณะ [35] ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงกับโซเดียมและโพแทสเซียม โดยนำ 15-crown-5 ต่อโดยตรงกับฟลูออโรฟอร์ชนิด 2,7-difluoro xzthenone ดังภาพที่ 2.12c โดยโครงสร้างนี้ทำให้วง 15-crown-5 มีความยืดหยุ่นน้อยลง และมีขนาดเหมาะสมกับไอออนของโซเดียม นอกจากนี้เมื่อทำการเปลี่ยนโครงสร้างวง 15-crown-5 เป็น 18-crown-6 ดังรูปที่ 2.12d สามารถดักจับไอออนที่มีความจำเพาะเจาะจงกับโพแทสเซียมได้ และงานวิจัยของ Benco และคณะ [36] ได้นำ 18-crown-6 ต่อกับกับฟลูออโรฟอร์ชนิด anthracene ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถดักจับได้ทั้งไอออนของโซเดียม และโพแทสเซียม



**รูปที่ 2.12** โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ถูกปรับเปลี่ยนโครงสร้างโดยใช้หลัก Preorganization เพื่อเพิ่มความจำเพาะในการดักจับไอออน<sup>[33-36]</sup>

การพัฒนาไอโอโนฟอรัโดยใช้นิตอะตอมที่มีอันตรกิริยาเหมาะสมกับชนิดไอออน

การพัฒนาไอโอโนฟอรในแง่มุมอื่นจะใช้หลักการของ “Hard Soft Acid Base (HSAB)” มาเกี่ยวข้อง ซึ่งทฤษฎีของ Hard Soft Acid Base (HSAB) พัฒนาโดย Ralph Pearson [37, 38] เพื่ออธิบายปฏิกิริยาของไอออนโลหะกับแอนไอออน เป็นทฤษฎีที่ทำนายความเสถียรเชิงเปรียบเทียบของสารเชิงซ้อน (Relative stability of complex) โดยอาศัยหลักการที่ว่า Soft Acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแกร่งกับ Soft Base ในขณะที่ Hard Acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแกร่งกับ Hard Base โดยที่ Pearson กำหนดให้ class (a) ions เป็น Hard Acids และ Class (b) เป็น Soft Acids และกำหนด Hard Base และ Soft Base ด้วย เช่น ไอออนเฮไลต์ แบ่งช่วงจาก F เป็น Hard Base สูง Cl เป็น Hard Base น้อยลงและ Br I เป็น soft base ในปฏิกิริยาใดๆ ซึ่งสามารถอธิบาย Hard Soft Acid Base ได้ดังนี้

Hard [Lewis] Acid คือ กรดลิวอิสที่มีอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน (acceptor atom) ชนิด hard เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  เป็นต้นเนื่องจากมีขนาดของอะตอมเล็กถ้าเลขออกซิเดชันของธาตุโลหะเพิ่มขึ้น ส่วนใหญ่จะโพลาริซได้ง่ายขึ้น (มีความเป็น Hard Lewis Acid มากขึ้น)

Hard [Lewis] Base คือ เบสลิวอิสในที่นี้คือ ลิแกนด์ที่มีอะตอมที่ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน (Donor Atom) ชนิด Hard เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$

Soft [Lewis] Acid คือ กรดลิวอิสที่มีอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน (acceptor atom) ชนิด Soft เช่น  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  เป็นต้น เนื่องจากอะตอมที่มีขนาดใหญ่และโพลาริซได้ยาก

Soft [Lewis] Base คือ เบสลิวอิสในที่นี้คือ ลิแกนด์ ที่มีอะตอมที่ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน (donor atom) ชนิด Soft เช่น  $\text{RS}^-$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{O}$

โดยสามารถสรุป ได้ดังตารางที่ 2.2 และ 2.3 แสดงเบสและกรดในเทอมของ Hardness หรือ Softness

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 ลิแกนด์ที่มีสมบัติ Hard and Soft Base <sup>[37]</sup>

Hard base	Borderline bases	Soft base
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup>		H <sub>2</sub> S
ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RSH, RS <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> S
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ,	SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , RNC <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> HN, N <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		R <sub>3</sub> P, (PO) <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

ตารางที่ 2.3 ไอออนโลหะที่มีสมบัติ Hard and Soft Acids <sup>[37]</sup>

Hard acids	Borderline acids	Soft acids
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ,	Co(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>
Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	
BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub>	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> , Tl <sup>+</sup> , Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Al <sup>3+</sup> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub>	GaH <sub>3</sub>	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , GaBr <sub>3</sub>
Sc <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Ru <sup>3+</sup> , Os <sup>2+</sup>	
Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup>		
CO <sub>2</sub> , RCO <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> Sn <sup>3+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup> ,	R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>3+</sup>
N <sup>3+</sup> , RPO <sup>2+</sup> , ROPO <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup>		Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>2</sub> Hg <sup>-</sup>
SO <sub>3</sub> , RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	NO <sup>+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	CH <sub>2</sub> , carbenes
Ions with oxidation states of 4 or higher	SO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>
		Metals with zero oxidation oxidation state
		-acceptors: trinitrobenzene, quinones,
		tetracyanoethylene, etc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาได้มีการนำทฤษฎีของ Hard Soft Acid Base (HSAB) นี้มาช่วยในการพัฒนาไอโอโนฟอรั ให้มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนของโลหะหนักต่างๆ ตัวอย่างเช่นโมเลกุลของ Crown Ether ซึ่งมีอะตอมออกซิเจน (hard base) เป็นองค์ประกอบจะเกิดแรงกระทำที่ดีกับไอออนแอลคาไลด์ และ ไอออนแอลคาไลด์เอิร์ธซึ่งมีคุณสมบัติเป็น hard acid ในทางตรงกันข้ามเมื่อมีการปรับเปลี่ยน ออกซิเจน ใน Crown Ether เป็นซัลเฟอร์ (soft acid) จะทำให้สามารถเกิดแรงกระทำได้ดีกับโลหะที่มีคุณสมบัติเป็น Soft acid เช่นไอออนปรอท ไอออนทองแดง ไอออนเงินและแคดเมียม เป็นต้น[38] การนำทฤษฎีนี้มาใช้ช่วยให้สามารถดักจับไอออนได้อย่างมีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีไอออนโลหะที่มีคุณสมบัติเป็น borderline acid เช่น ไอออนโคบอลต์ ไอออนนิกเกิล ไอออนตะกั่ว และไอออนสังกะสีสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับพวกที่มีคุณสมบัติ borderline base

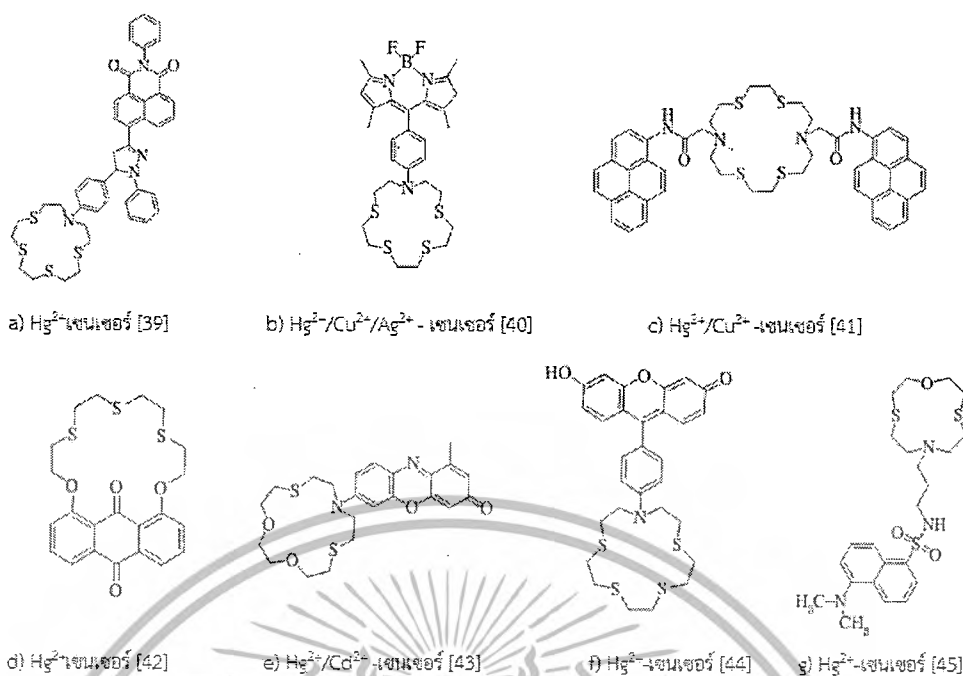
ปัจจุบันจึงมีการพัฒนาออกแบบไอโอโนฟอรัโดยใช้ทฤษฎี Hard Soft Acid Base มีช่วยในการเพิ่มความจำเพาะเจาะจงกับไอออนอื่นๆ กันอย่างกว้างขวางโดยมีรายงานไว้ในงานวิจัยหลาย งานวิจัย จากการศึกษาสามารถแบ่งตามลักษณะไอโอโนฟอรัได้เป็นสองชนิดคือไอโอโนฟอรัที่มีลักษณะ เป็นวง (Cyclic ionophore) และไอโอโนฟอรัที่มีลักษณะไม่เป็นวง (Acyclic ionophore)

ไอโอโนฟอรัที่มีลักษณะเป็นวง (Cyclic Ionophore)

มีการนำไอโอโนฟอรัที่มีลักษณะเป็นวงมารับเปลี่ยนอะตอมในโครงสร้าง เพื่อควบคุมให้ เซนเซอร์มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนปรอท ไอออนทองแดง และไอออนเงิน โดยมีรายงานไว้ใน หลายฉบับ ดังตัวอย่างการปรับเปลี่ยนโครงสร้างโดยการเปลี่ยนอะตอมภายในโครงสร้างเป็นอะตอมที่ มีความจำเพาะเช่นการเปลี่ยนอะตอมจากออกซิเจน (Hard base) ภายในโครงสร้างของ crown ether เป็นอะตอมซัลเฟอร์และไนโตรเจน (Soft base) ช่วยควบคุมให้เซนเซอร์มีความจำเพาะเจาะจง กับไอออนที่มีคุณสมบัติเป็น Soft acid เช่น ไอออนปรอท ไอออนทองแดง ไอออนเงิน และไอออน แคดเมียม

ตัวอย่างงานวิจัยของ Rurack และคณะ [40] ได้สังเคราะห์โมเลกุลไอออนเซนเซอร์โดยมี โครงสร้าง aniline thiaazacrown ที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์สี่อะตอมมาต่อกับส่วนที่เป็นฟลูออโรฟอรั 4,4-difluoro-4-boro-3a,4a-diaza-s-indacene (รูปที่ 2.13b) ผลการทดลองบ่งชี้ว่าโมเลกุลไอออน เซนเซอร์ชนิดนี้สามารถดักจับไอออนที่มีคุณสมบัติเป็น soft acid ได้สามชนิดได้แก่ ไอออนปรอท ทองแดงและเงิน ในสารละลาย acetonitrile ต่อมาในปี ค.ศ. 2006 ได้ทำการออกแบบโมเลกุล ไอออนเซนเซอร์ที่ประกอบด้วยไอโอฟอรัชนิด thiadiazacrown (รูปที่ 2.13c) ซึ่งมีลักษณะคล้าย crown ether และประกอบด้วยซัลเฟอร์อะตอม ซึ่งสามารถใช้เป็นเซนเซอร์ดักจับไอออนปรอทและ ทองแดงได้ [41] ต่อมา Kadarkaraisamy และคณะ [43] มีการออกแบบโมเลกุลไอออนเซนเซอร์ที่ ประกอบด้วย trithia-crown ต่อกับ anthraquinone ดังรูปที่ 2.13e ผลการทดลองบ่งชี้ว่าโมเลกุล ไอออนเซนเซอร์นี้ดักจับไอออนแคดเมียม และไอออนปรอทได้ในสารละลาย acetonitrile

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมซัลเฟอร์<sup>[18]</sup>

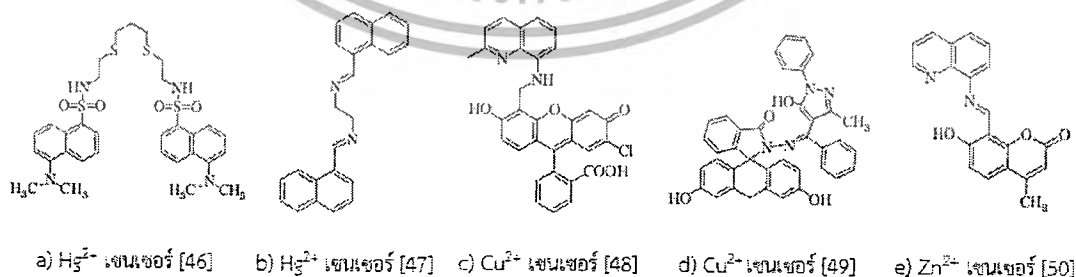
นอกจากนี้จากการงานวิจัยที่ผ่านมาบ่งชี้ว่าการที่ไอโอโนฟอร์มีอะตอมซัลเฟอร์มากขึ้นทำให้โมเลกุลเซนเซอร์ละลายน้ำได้น้อยลง ดังนั้นโมเลกุลชนิดนี้จึงต้องทำการตรวจวัดไอออนโลหะในสารละลายอินทรีย์ หรือสารละลายผสมสารละลายอินทรีย์และน้ำ ต่อมาจึงมีงานวิจัยที่ออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์โดยใช้ฟลูออโรฟอร์ที่ละลายน้ำได้ดีมาช่วยให้โมเลกุลเซนเซอร์ละลายน้ำได้ดีขึ้น ดังตัวอย่างงานวิจัยของ Yoon และคณะ [44] ได้นำ thioether มาเชื่อมต่อกับฟลูออโรฟอร์ชนิด 6-hydroxy-9-phenyl-3H-xanthen-3-one โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.13f ผลการทดลองบ่งชี้ว่าโมเลกุลเซนเซอร์ชนิดนี้สามารถจับไอออนปรอทได้ดีมากในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7 และมี detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 12 ppb

อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์งานวิจัยที่ผ่านมาสังเกตได้ว่าขนาดของไอโอโนฟอร์มีผลน้อยต่อความจำเพาะเจาะจงของไอออนโลหะที่อยู่ในกลุ่ม Soft Acid รวมทั้งไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะเป็นวง และมีซัลเฟอร์และไนโตรเจนในโครงสร้างหลักมีราคาค่อนข้างแพงมาก (1,4,10,13-tetrathia-7,16-diazacyclooctadecane 1 g = 1,204 U\$ (~36,120 บาท) Alfa Aesar; cyclam 1 g = 65.3 U\$ (~1,959 บาท) Aldrich; cyclen g = 452 U\$ (~13,560 บาท) Aldrich) [18] จึงมีต้นทุนในการสังเคราะห์สูง นอกจากนี้ขั้นตอนในการสังเคราะห์ให้มีลักษณะเป็นวงให้มีความเหมาะสมกับไอออนยังมีความยุ่งยาก ทำให้ไม่คุ้มทุนในการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ช่วงต่อมาจึงมีการออกแบบไอโอโนฟอร์สำหรับตรวจวัดไอออนชนิด Soft Acid โดยให้ความสำคัญอันตรกิริยาระหว่างไอออน และชนิดของอะตอมบนไอโอโนฟอร์มากกว่าการคำนึงถึงขนาดไอโอโนฟอร์เป็นหลัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะไม่เป็นวง (Acyclic Ionophore)

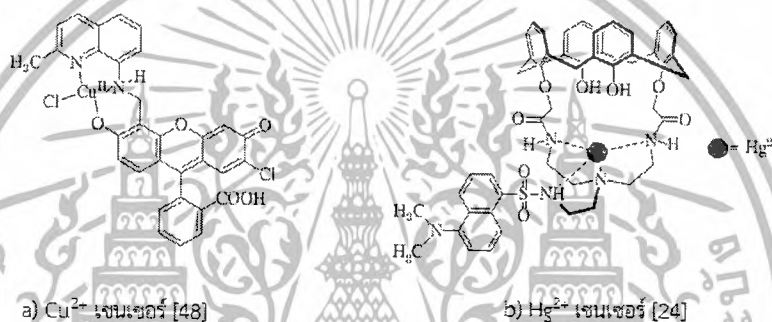
การใช้ไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะไม่เป็นวง (Acyclic ionophore) ได้ถูกนำมาพัฒนาแทนการใช้ไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะเป็นวง ซึ่งโดยทั่วไปไอโอโนฟอร์ที่มีลักษณะไม่เป็นวงประกอบด้วยอะตอมชนิดที่มีความเหมาะสมกับชนิดของไอออนที่ต้องการตรวจวัดเพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงสูง และมีประสิทธิภาพในการดักจับไอออนโลหะเพิ่มขึ้น โดยใช้หลักการทางทฤษฎีที่ได้กล่าวมาข้างต้น ซึ่งมีรายงานไว้ในงานวิจัยหลายฉบับ ดังตัวอย่างหลายงานวิจัยหลายที่มีการนำไอโอโนฟอร์ที่มีหมู่ ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน (soft base) มาใช้อธิบายของการดักจับกับไอออนปรอท ตัวอย่างเช่นงานวิจัย Wanichacheva และคณะ [46] ในปี ค.ศ.2010 ได้นำไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanyl]ethanamine ต่อเข้ากับ Dansyl ดังรูปที่ 2.14a โดยมีค่า detection limit ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 1.8 ppb ต่อมาเป็นการนำไอโอโนฟอร์ที่มีไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบมาใช้ในการตรวจวัดไอออนปรอทอย่างจำเพาะเจาะจงได้เช่นกัน ดังในงานวิจัยของ Shiraishi และคณะ [47] ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ bisnaphthyl azadine ซึ่งมีไนโตรเจนอะตอมเป็นส่วนประกอบในโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.14b ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์ดังกล่าวสามารถดักจับไอออนปรอทได้อย่างจำเพาะเจาะจง ต่อมาในปี ค.ศ.2011 มีการนำไอโอโนฟอร์ที่มีไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบมาใช้ในการตรวจวัดไอออนทองแดง ดังงานวิจัยของ McQuade และคณะ [48] ได้นำ ไอโอโนฟอร์ชนิด 2-methyl-8-aminoquinoline ดังรูปที่ 2.14c ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนทองแดงได้อย่างจำเพาะเจาะจงสูง รวมทั้งงานวิจัยของ Zhengyin Yang และคณะ [49] ได้ออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์ชนิดใหม่ที่ประกอบด้วย 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone และ Fluorescein Hydrazide ดังรูปที่ 2.14d ซึ่งไนโตรเจนอะตอมเป็นส่วนประกอบในโมเลกุล โดยผลการทดลองบ่งชี้ว่าโมเลกุลเซนเซอร์นี้สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนทองแดงได้อย่างจำเพาะเจาะจงสูง ต่อมา Yan และคณะ [50] ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนสังกะสี โดยนำ aminoquinoline ซึ่งมีไนโตรเจนอะตอมเป็นส่วนประกอบ และต่อเข้ากับ Coumarin ดังรูปที่ 2.14e



รูปที่ 2.14 โครงสร้างทางเคมีของฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมไอโอโนฟอร์ [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากการเลือกชนิดของอะตอมในโครงสร้างให้มีความเหมาะสมกับไอออนชนิดที่ต้องการตรวจวัด เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ดีในการออกแบบชนิดของฟลูออโรฟอร์แล้ว ยังพบว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนโลหะนั้นจะเกิดขึ้นได้ดีก็ต่อเมื่อดำเนินการของอะตอมเช่น ไนโตรเจนและหรือซัลเฟอร์อะตอมภายในโครงสร้างไอออนฟออร์ที่มีลักษณะเป็นวงและไม่เป็นวงอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอะตอมบนโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนโลหะ ตัวอย่างเช่นโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^{2+}$ ) โดยไอออนทองแดงมี coordination number เท่ากับ 4 จะเกิด noncovalent coordination กับอะตอมในโครงสร้างสี่อะตอม และเกิดโครงสร้างแบบ Square เกิดขึ้น [48] หรือการดักจับไอออนของเซินเซอร์กับไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) [24] มี coordination number เท่ากับ 4 และมีเกิดโครงสร้างแบบ Tetrahedron ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ฟลูออเรสเซนต์บางชนิดและลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน [48, 24]

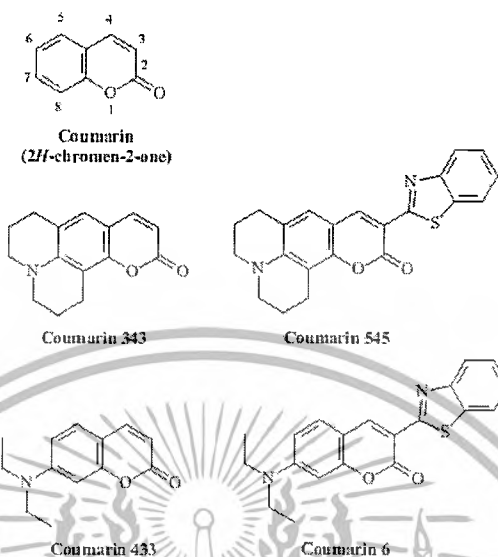
อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์งานวิจัยที่ผ่านมาสังเกตได้ว่าไอออนฟออร์ที่มีลักษณะแบบไม่เป็นวงมีความยืดหยุ่นสูงกว่าไอออนฟออร์ที่มีลักษณะเป็นวง โดยทำให้สามารถปรับตำแหน่งของอะตอมต่างๆ ในโมเลกุลให้มีทิศทาง (Orientation) เหมาะสมและเกิด Coordination ที่เหมาะสมกับไอออนโลหะได้ ดังนั้นไอออนฟออร์ที่มีลักษณะแบบไม่เป็นวงจึงได้รับความสนใจมากกว่าไอออนฟออร์ที่มีลักษณะเป็นวง

### การเลือกชนิดของฟลูออโรฟอร์

ชนิดของฟลูออโรฟอร์มีผลต่อสภาพไวของการตรวจวัดและเกี่ยวข้องกับทางเลือกใช้วิธีการส่งสัญญาณการดักจับไอออนจากตำแหน่งไอออนฟออร์ไปสู่ฟลูออโรฟอร์ โดยฟลูออโรฟอร์ที่มักถูกนำมาใช้ในการออกแบบระบบเซนเซอร์นั้นจะต้องมีค่า Extinction coefficient ( $\epsilon$ ) สูง มีค่า quantum yield ( $\Phi_f$ ) ของการฟลูออเรสเซนต์ที่สูงเพื่อพัฒนาให้เซนเซอร์พัฒนาได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ต้องสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ง่าย รวมทั้งต้องเลือกใช้ฟลูออโรฟอร์ที่เหมาะสมกับกลไกการทำงานของโมเลกุลเซนเซอร์เพื่อนำไปใช้ในการออกแบบและประยุกต์ใช้กับเซนเซอร์ชนิดต่างๆ โดยฟลูออโรฟอร์ที่รู้จักกันเป็นอย่างดี ได้แก่ Coumarin, Fluorescein และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Rhodamine โดย Coumarin ค้นพบครั้งแรกโดย A. Vogel ในปี ค.ศ. 1820 ซึ่งมีการสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างดังรูป 2.16 ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง 350 - 500 nm และค่าการฟลูออเรสเซนซ์อยู่ในช่วง 450 - 600 nm



รูปที่ 2.16 โครงสร้างสารอนุพันธ์ Coumarin [51]

นอกจากนี้มีการนำฟลูออโรฟอร์ชนิด Fluorescein และ Rhodamine มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.17 ซึ่งมีค่า quantum yield ( $\Phi_f$ ) ของการฟลูออเรสเซนซ์ที่สูง โดยค่า fluorescence quantum yield คืออัตราส่วนระหว่างจำนวนโมเลกุลที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์ออกมาต่อจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดกลืนหรือสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 และ 2.2 โดยโมเลกุลที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์ที่ดีจะต้องมีค่า quantum yield ใกล้เคียง 1 และสารที่ไม่ให้ฟลูออเรสเซนซ์จะมีค่า quantum yield เท่ากับ 0 ซึ่งฟลูออโรฟอร์จะต้องมีค่า quantum yield ( $\Phi_f$ ) ที่สูงแล้วก็ต้องสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ง่าย สำหรับพัฒนาฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ โดยได้มีงานวิจัยหลายงานวิจัยได้นำโครงสร้างของ Fluorescein และ Rhodamine มาศึกษาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการส่งสัญญาณ ร่วมกับการพัฒนาโครงสร้างไอโอโนฟอร์

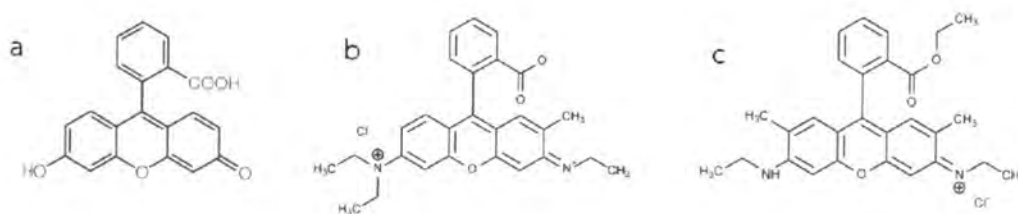
$$\Phi = \frac{\text{Photons}_{em}}{\text{Photons}_{abs}} \quad 2.1$$

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} \quad 2.2$$

โดยที่  $k_r$  = ค่าคงที่อัตราเร็วของ fluorescence relaxation

$k_{nr}$  = ค่าคงที่อัตราเร็วของ nonradiative relaxation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า เปรียบเทียบเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 โครงสร้างสาร (a) Fluorescein , (b) Rhodamine B และ (c) Rhodamine 6G <sup>[52]</sup>

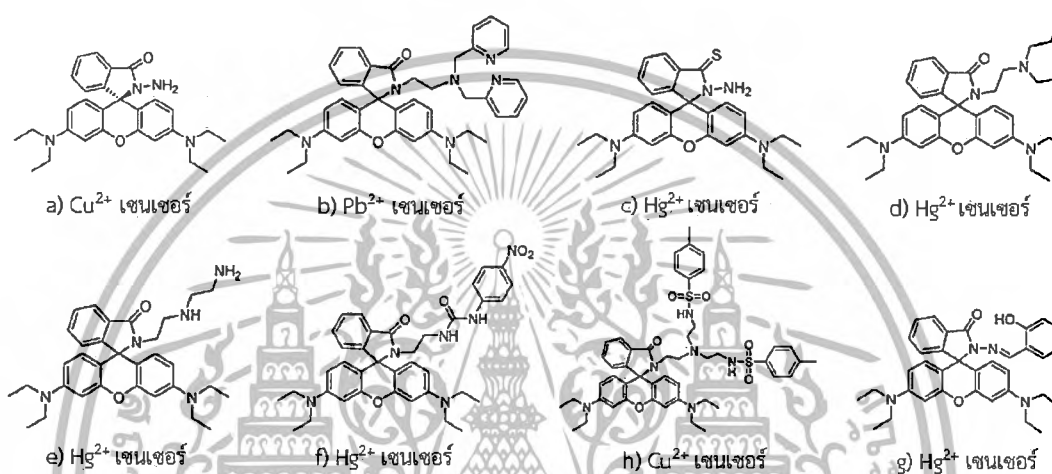
จากการวิเคราะห์งานวิจัยที่ผ่านมาสังเกตได้ว่าโมเลกุลโรดามีน (Rhodamine) ได้ถูกนำมาพัฒนาอย่างกว้างขวางสำหรับตรวจวัดไอออนโลหะหนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งโรดามีน บี และโรดามีน 6 จี ซึ่งมีค่า quantum yield ใกล้เคียง 1 ซึ่งถือว่าเป็นโมเลกุลที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์สูง และโครงสร้างของ โรดามีนทั้งสองชนิดสามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างด้วยไอโอโนฟอรัได้ง่าย นอกจากนี้โรดามีนทั้งสองชนิดเกิดการดูดกลืนแสงและเรืองแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า 500 นาโนเมตร ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในด้าน biomedical โดยใช้ตรวจวัดและติดตามไอออนที่อยู่ในเซลล์สิ่งมีชีวิต หลักการออกแบบฟลูออเรสเซนซ์โดยใช้ฟลูออโรฟอร์ชนิดโรดามีน (Rhodamine) มักออกแบบให้มีวง spirolamtam เพื่อให้เกิดกระบวนการที่เปรียบเสมือน “OFF-ON” สวิตช์ ซึ่งมีหลักการว่าเมื่อมีการดักจับไอออนโลหะที่จำเพาะวง spirolamtam จะเปิดทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากไม่มีสีเป็นมีสีเกิดขึ้น ซึ่งทำให้สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่าและเกิดการฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.18 ซึ่งมีประโยชน์มากในการนำมาใช้งาน โดยมีงานวิจัยหลายงานวิจัยได้นำเสนอไว้



รูปที่ 2.18 โครงสร้างสาร โรดามีน บี เมื่อมีการดักจับไอออนปรอท รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย และการฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนไปหลังจับไอออนปรอท <sup>[53]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โรดามีน (Rhodamine) ส่วนใหญ่ถูกนำมาใช้เป็นโมเลกุลเซนเซอร์ในการตรวจวัดไอออนโลหะที่มีคุณสมบัติเป็น soft acid [54] เช่นไอออนปรอท ไอออนทองแดง ไอออนเงินและไอออนแคดเมียม เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปโครงสร้างโรดามีน (Rhodamine) ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้น มักมีความจำเพาะเจาะจงต่ำ ดังนั้นในการออกแบบโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีฟลูออโรฟอร์ชนิดโรดามีน นอกจากการออกแบบให้เป็นวง spirolactam แล้ว ในงานวิจัยหลายงานยังศึกษาการออกแบบให้มีส่วนของไอโอโนฟอร์ที่ประกอบด้วยอะตอม ออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ ในโครงสร้าง (ดังรูปที่ 2.18) เพื่อให้มีคุณสมบัติเป็น soft donor ส่งผลทำให้การดักจับมีความเฉพาะเจาะจง และมีประสิทธิภาพสูงขึ้น



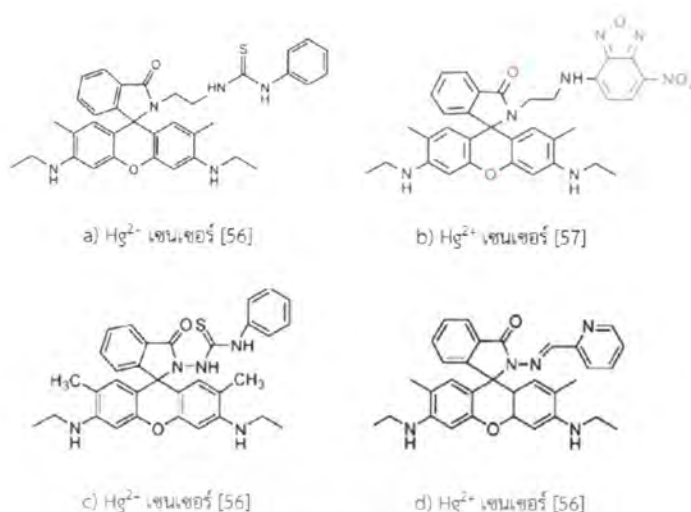
รูปที่ 2.19 โครงสร้างโรดามีน บี ที่สังเคราะห์ใหม่ที่มีโครงสร้างเป็นวง Spirolactam [52]

ตารางที่ 2.4 ปริมาณการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนซ์ของสาร Rhodamine [53]

Rhodamine 6G		Rhodamine B	
Absorbance	Area of Fluorescence	Absorbance	Area of Fluorescence
0.032	58903	0.032	41162
0.053	93579	0.053	66010
0.07	119226	0.071	85799
0.092	150078	0.087	101482

ต่อมาทีมงานวิจัยที่ทำงานศึกษาค่าคุณสมบัติ photophysic ของโรดามีน บี และโรดามีน 6จี [53] พบว่าโรดามีน 6จี มีค่า quantum yield ( $\Phi_f$ ) ที่สูงกว่า Rhodamine B โดยมีค่า quantum yield ( $\Phi_f$ ) ของการฟลูออเรสเซนซ์ของ โรดามีน บี และโรดามีน 6จี เท่ากับ 0.7 และมีค่า 0.95 [54] ตามลำดับโดยโรดามีน 6จี ซึ่งมีค่า quantum yield ใกล้เคียง 1 ดังนั้นจึงมีงานวิจัยหลายงานวิจัยได้มีการออกแบบเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างโรดามีน 6จี เป็นฟลูออโรฟอร์ ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก

เอกสารดังรูปที่ 2.20 ที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

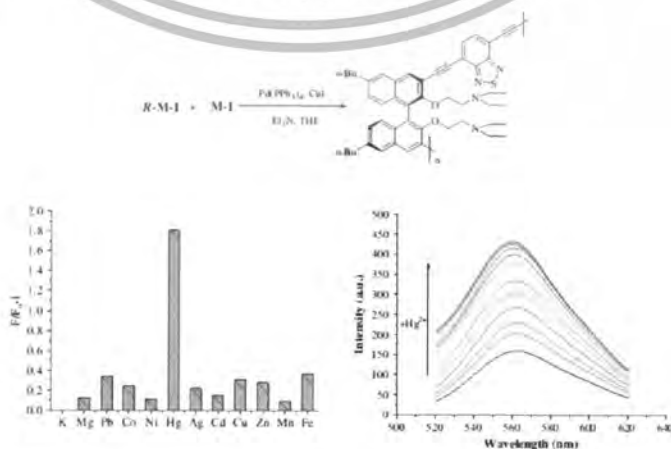


รูปที่ 2.20 โครงสร้างโรดามีน 6จี ที่สังเคราะห์ให้มีโครงสร้างเป็นวงแบบ Spirolactam [56,57]

#### 2.1.4 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

การนำฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ไปพัฒนาต่อยอดโดยการเตรียมโมเลกุลไอออนเซนเซอร์เพื่อใช้เป็น Self Assembled Monolayer สำหรับทำเป็นชุดตรวจลอบไอออน โดยการนำโมเลกุลไอออนเซนเซอร์ไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็น Solid support บางประเภทตัวอย่างเช่น Fluorescent polymers

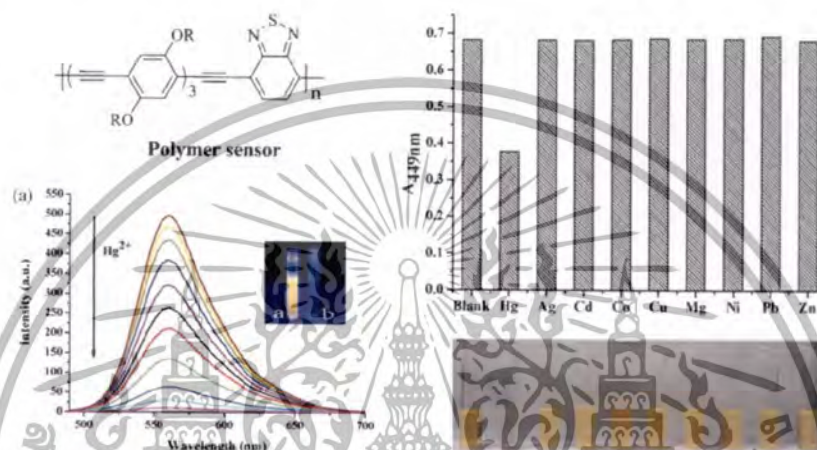
การนำพอลิเมอร์มาจับกับโมเลกุลเซนเซอร์เพื่อตรวจวัดไอออนโลหะได้มีการศึกษา เช่นในปี ค.ศ. 2009 งานวิจัยของ Yixiang Cheng และคณะ [58] ได้มีการนำพอลิเมอร์ 4,7-diethynylbenzo[2,1,3]-thiadiazole (M-1) มาต่อกับ (R)-6,60-dibutyl-3,30-diiodo-2,20-bis(diethylaminoethoxy)-1,10-binaphthyl (R-M-1) ได้โครงสร้างชนิดใหม่ที่เรียกว่า Chiral Polymer ดังรูปที่ 2.21 เมื่อนำมาทดสอบการทางแสง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์นี้มีความจำเพาะกับไอออนปรอท โดยการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.21 โครงสร้าง Polymer sensor การหาความจำเพาะเจาะจงในการจับไอออนโลหะและการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าฟลูออเรสเซนซ์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไอออน  $Hg^{2+}$  เพิ่มขึ้น [58]

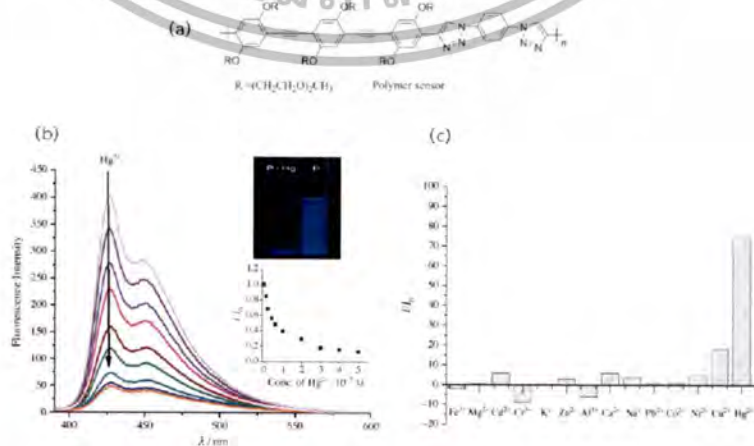
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อภัยหากมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปี ค.ศ. 2011 งานวิจัยของXiao Ma และคณะ [59] ได้ทำการสังเคราะห์ Polymer Sensor โดยนำพอลิเมอร์ {1,4-diethynyl-2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy)-benzene (M-2) จากนั้นนำมาต่อกับ 4,7-dibromobenzo[2,1,3]thiadiazole (M-1) ผลการทดลองบ่งชี้ว่า Polymer Sensor มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท จากนั้นศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนซ์ของสารเมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนซ์ลดลงเมื่อปริมาณไอออนปรอทเพิ่มขึ้น และเกิดการเปลี่ยนแปลงของสีในสารละลายจากสีเหลืองกลายเป็นไม่มีสี ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 โครงสร้าง Polymer sensor ความจำเพาะเจาะจงในการจับกับไอออนปรอท ( $Hg^{2+}$ ) และการฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อปริมาณไอออน  $Hg^{2+}$  เพิ่มขึ้น [59]

งานวิจัยของ Yuanzhao Wu และคณะ [60] ได้สังเคราะห์ Polymer-Base Fluorescence Sensor โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.23a ผลการทดลองบ่งชี้ว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความจำเพาะในการจับกับไอออนปรอทเมื่อเปรียบเทียบกับไอออนอื่นๆ และเกิดการฟลูออเรสเซนซ์ลดลงเมื่อปริมาณไอออนปรอทเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.23b



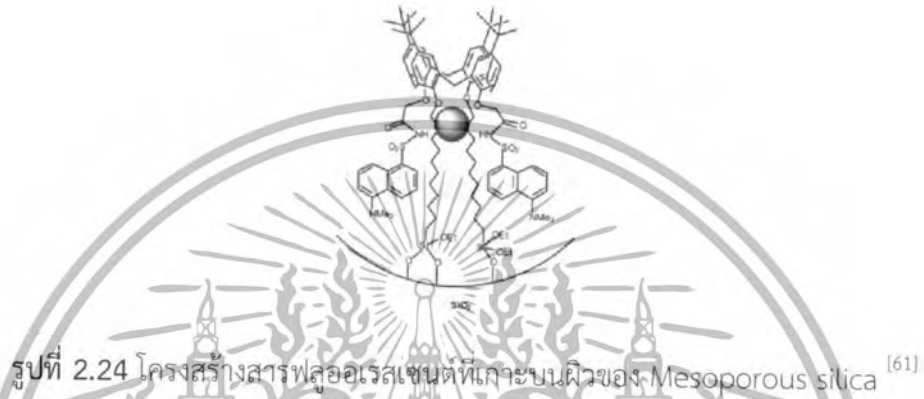
รูปที่ 2.23 (a) โครงสร้างการจับไอออน, (b) การฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อปริมาณไอออนปรอท ( $Hg^{2+}$ ) เพิ่มขึ้น และ (c) เปรียบเทียบความจำเพาะเจาะจงในการจับไอออนโลหะชนิดต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สละส่วนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

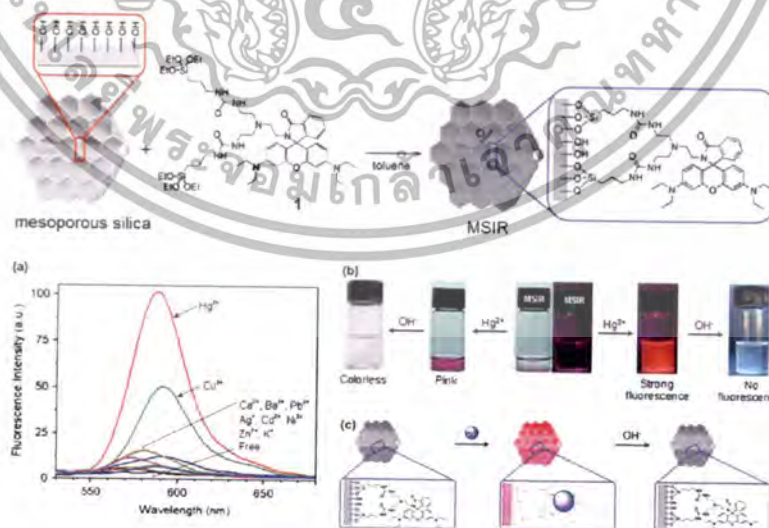
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Mesoporous materials

ในปีค.ศ. 2005 Rémi Métivier และคณะ [61] ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ Calixarene Bearing Two Dansyl Fluorophores จากนั้นนำมาตรึงบนพื้นผิววัสดุเมโซซิลิกา (Mesoporous Silica Material (SBA-15)) ดังรูปที่ 2.24 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์นี้มีความจำเพาะกับไอออนปรอท สามารถตรวจวัดได้ในเวลามีที่วินาที และมีความสามารถในการตรวจวัดต่ำสุดที่  $3.3 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  ในสารละลายน้ำ



ต่อมาในปีค.ศ. 2007 Min Hee Lee และคณะ [62] ได้ทำการตรึงอนุพันธ์โรดามีน บนพื้นผิวของ Mesoporous silica ดังรูปที่ 2.25 ผลการทดลองบ่งชี้ว่าโมเลกุลเซนเซอร์นี้มีความจำเพาะกับไอออนปรอท โดยเมื่อมีการดักจับไอออนปรอทจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ ดังรูปที่ 2.25a และพบว่าสารละลายเกิดการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีชมพู ดังรูปที่ 2.25b โดยสามารถอธิบายการเกิดดังกล่าวจากแผนภาพการเกิดการดักจับไอออนปรอทดังรูปที่ 2.25c



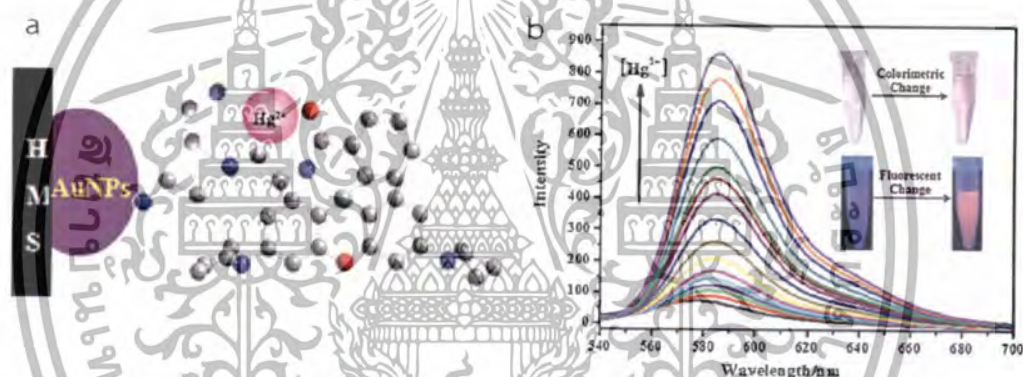
รูปที่ 2.25 โครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่เกาะบนผิวของ Mesoporous silica (ภาพบน) (a)

สัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีการดักจับไอออนต่างๆ (b) การเปลี่ยนสีของ

สารละลายจากไม่มีสีเป็นสีชมพู (c) แผนภาพการเกิดการดักจับไอออนปรอท [62]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปี ค.ศ. 2012 งานวิจัยของ Gang Li และคณะ [63] ได้ออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์ โดยนำฟลูออโรฟอร์ชนิดโรดามีน บี (Rhodamine B) มาต่อด้วย Tris(2-aminoethyl)amine และ นำมาตรึงบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนทองที่อยู่บนพื้นผิวของ Mesoporous silica เพื่อใช้เป็นวัสดุที่สามารถตรวจวัดปริมาณไอออนปรอทได้ (ดังรูปที่ 2.26a) เมื่อนำ Mesoporous silica ที่สังเคราะห์แล้วมาแขวนลอยในสารละลายปรอท ผลการทดลองบ่งชี้ว่าเกิดสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 584 nm เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทที่เพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.26b และงานวิจัยของ Metivier และคณะ [64] ได้นำโมเลกุลเซนเซอร์ที่ประกอบด้วย calyx[4]arene และฟลูออโรฟอร์ชนิด Dansyl มาต่อสารโซ่ยาวที่ประกอบด้วยหมู่ triethoxysilane และนำไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของ Mesoporous silica ที่มีความพรุน 66 Å เพื่อใช้เป็นวัสดุที่สามารถตรวจวัดปริมาณไอออนปรอทได้ เมื่อนำ Mesoporous silica ที่ต่อกับโมเลกุลเซนเซอร์แล้วนำมาแขวนลอยในสารละลายปรอทเกิดสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 540 nm ลดลงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทที่เพิ่มขึ้น

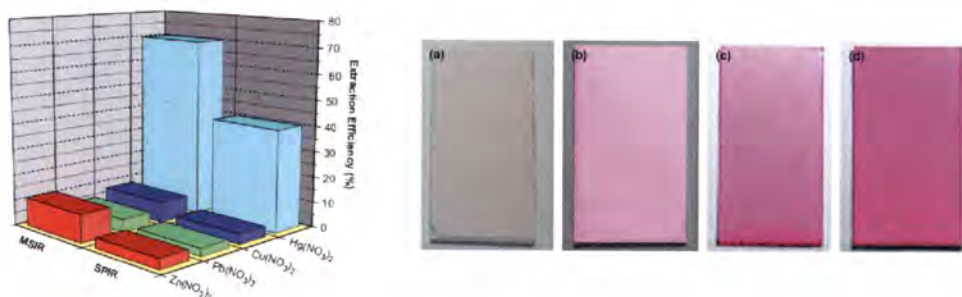


รูปที่ 2.26 (a) ภาพจำลองโครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่เกาะบน Mesoporous silica (Au-HMS) และการจับไอออนปรอท (b) การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทเพิ่มขึ้น [64]

Glass Surface/Platinum Film

ในปีค.ศ. 2007 ได้มีการศึกษาการเตรียมโมเลกุลเซนเซอร์ โดยการตรึงอนุพันธ์โรดามีนบนพื้นผิวของ Mesoporous silica จากนั้นทดสอบการดักจับโลหะ ผลการทดลองบ่งชี้ว่า Mesoporous silica ที่ตรึงด้วยอนุพันธ์โรดามีน (MSIR) มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท จากนั้นนำอนุพันธ์โรดามีนบนพื้นผิวของ Mesoporous silica มาเคลือบบนแผ่นกระจก (SPIR) ผลการทดลองบ่งชี้ว่า ให้ค่าการฟลูออเรสเซนซ์น้อยลง โดยเมื่อเทียบเป็นเปอร์เซ็นต์ค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่วัดได้บนกระจกมีค่า 40% ในขณะที่บนพื้นผิว Mesoporous silica ให้ค่าที่สูงกว่า โดยมีค่าการฟลูออเรสเซนซ์คิดเป็น 70% และเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณไอออนปรอทเพิ่มขึ้นพื้นผิวของกระจกที่เคลือบด้วย Mesoporous silica จะมีสีชมพูเข้มขึ้น (รูปที่ 2.27) [62]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



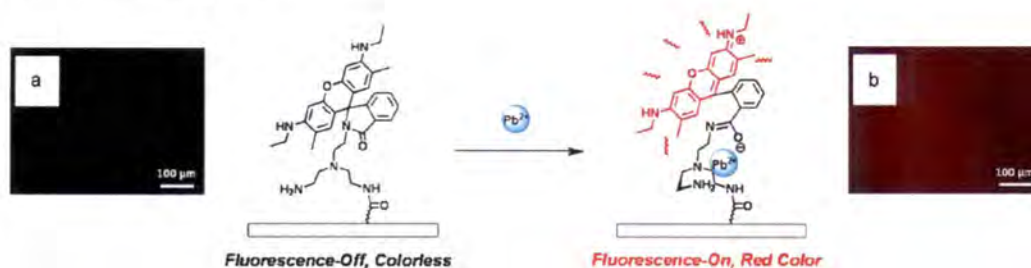
รูปที่ 2.27 ค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ (ซ้าย) พื้นผิวของกระจกที่เคลือบด้วย MSIR (a) ไม่มี  $Hg^{2+}$  (b)  $1.0 \times 10^{-5} M Hg^{2+}$  (c)  $1.0 \times 10^{-4} M Hg^{2+}$  (d)  $1.0 \times 10^{-3} M Hg^{2+}$  [62]

ต่อมาได้มีการนำโมเลกุลเซนเซอร์มาทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของแผ่นกระจกหรือแผ่นฟิล์มนั้น โดยได้มีงานวิจัยที่ทำการศึกษาดังตัวอย่างงานวิจัยของ Yang-Rae Kim และคณะ [65] ได้นำโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างฟลูออโนฟอร์เป็น Rhodamine B ที่มีคาร์บอนปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้มีหมู่ที่สามารถจับกับฟิล์มแพลตตินัม (Platinum film) เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพการดักจับไอออนผลการทดลองบ่งชี้ว่าสามารถเกิดการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อดักจับไอออนทองแดง แสดงดังรูปภาพที่ 2.28



รูปที่ 2.28 การดักจับไอออนทองแดงของ Platinum Film-Immobilized Rhodamine B [65]

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอื่นๆที่ได้นำโมเลกุลเซนเซอร์ที่ประกอบด้วย tris(2-aminoethyl) amine และฟลูออโรฟอร์ชนิด Rhodamine 6G [66] เพื่อใช้เป็น Self assembled บนแผ่นกระจกสำหรับตรวจวัดไอออนตะกั่ว ( $Pb^{2+}$ ) เมื่อนำแผ่นกระจกไปแช่ในสารละลายที่มีตะกั่วและนำไปตรวจวัดด้วยกล้องฟลูออเรสเซนซ์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเกิดสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ขึ้นเมื่อมีไอออนตะกั่วดังรูปที่ 2.29



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด [65] ด้านการค้า  
รูปที่ 2.29 ภาพจำลองโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ก่อนและหลังเติมไอออนตะกั่ว  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

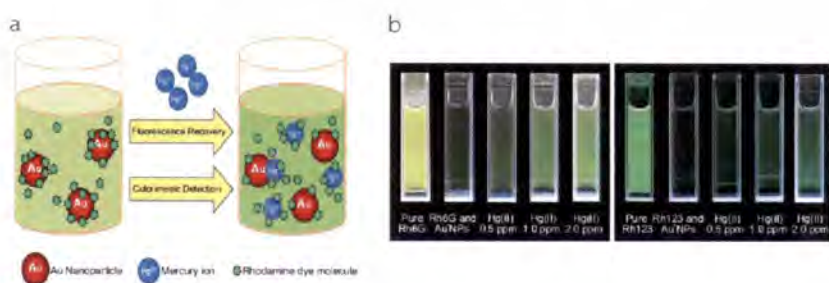
## Nanoparticle

อนุภาคนาโนที่มีการนำมาใช้เป็น Self Assembled Monolayer สำหรับทำเป็นชุดตรวจสอบไอออน ซึ่งอนุภาคนาโนที่มีการนำมาใช้ได้แก่ ควอนตัมดอท อนุภาคนาโนซิลิกา อนุภาคนาโนทองคำ อนุภาคเหล็กออกไซด์ เป็นต้น แต่ในงานวิจัยนี้จะนำเสนอเฉพาะการนำอนุภาคนาโนมาใช้ในตรวจวัดไอออนปรอท ซึ่งมีงานวิจัยหลายฉบับได้มีศึกษาและการรายงานไว้ตัวอย่างเช่นในปี ค.ศ. 2009 [67] ทำการสังเคราะห์สาร 4-(3-(2-(2-allyl-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isoquinolin-6-ylamino)-ethyl)-thioureido)-phenylthioacetate และนำมาตรึงบนพื้นผิวอนุภาคนาโนทองคำ (Surface of Gold Nanoparticles; AuNPs) ที่มีขนาด 100 นาโนเมตร โดยมีภาพจำลองลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 2.30 ผลการทดลองบ่งชี้ว่าอนุภาคนาโนทองคำ (CHD-AuNPs) มีความจำเพาะกับไอออนปรอทโดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางแสงทั้งการดูดกลืนแสงและสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ โดยค่าเปลี่ยนแปลงมีค่าแปรผันตรงกับปริมาณไอออนปรอท ในสารละลาย DMSO:DI water (1:1)



รูปที่ 2.30 โครงสร้างสารฟลูออเรสเซนซ์ที่ตรึงบนผิวอนุภาคนาโนทองคำสำหรับตรวจวัดไอออนปรอทในสารละลายน้ำ [67]

ในปี ค.ศ. 2011 Sang-Woo Jooc และคณะ [68] ได้นำโมเลกุลเซนเซอร์สองชนิด ได้แก่ Rhodamine 6G (Rh 6G) และ Rhodamine 123 (Rh 123) มาตรึงบนพื้นผิวอนุภาคทองคำ ผลการทดลองบ่งชี้ว่าอนุภาคนาโนทองคำที่ติดสารฟลูออเรสเซนซ์ทั้งสองชนิดมีความจำเพาะกับไอออนปรอทสามารถตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในระดับ ppm โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงสีในสารละลายและค่าการฟลูออเรสเซนซ์มีค่าแปรผันตรงกับปริมาณไอออนปรอท ดังรูปที่ 2.31

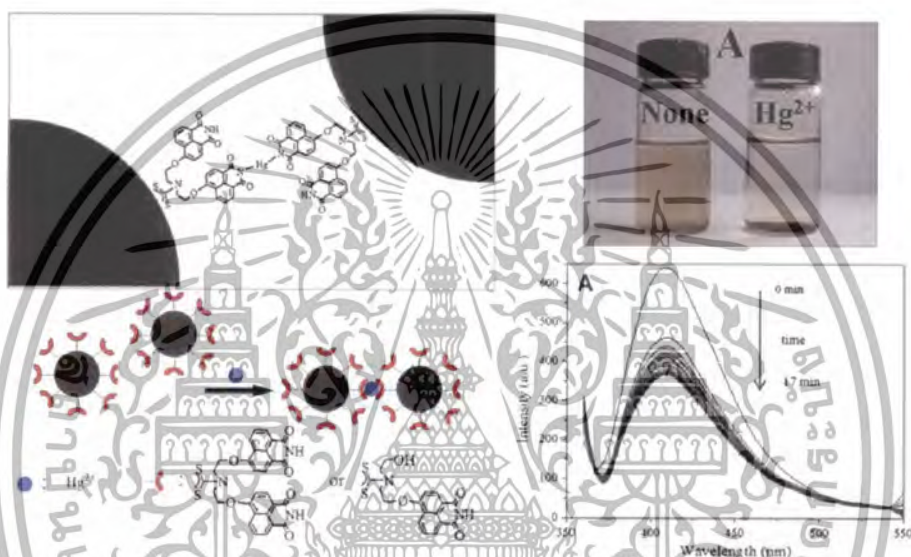


รูปที่ 2.31 (a) การดักจับไอออนปรอทของสารฟลูออเรสเซนซ์บนผิวของอนุภาคนาโนทองคำ

(b) การเปลี่ยนแปลงของสีในสารละลายของสารฟลูออเรสเซนซ์บนผิวของอนุภาคนาโนทองคำเมื่อมีการดักจับไอออนปรอท [68]

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุที่เปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาได้มีการศึกษาโดยนำเอาสารฟลูออเรสเซนต์มาทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของอนุภาคเหล็กออกไซด์เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดหรือดักจับไอออนปรอท เช่นตัวอย่างงานวิจัยของ Jie Zhao และคณะ [69] ได้ทำการสังเคราะห์สาร 1,8-naphthalimide fluorescent sensor และปรับเปลี่ยนหมู่โครงสร้างบนพื้นผิวอนุภาคแม่เหล็กให้สามารถจับกับสารฟลูออเรสเซนต์ได้ (S1) โดยพบว่า S1 มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท และมี detection limit อยู่ที่  $1.03 \times 10^{-8}$  M นอกจากนี้ยังมีความไวในการตรวจวัด โดยเมื่อมีการดักจับไอออนปรอทจะเกิดการเกาะกันเป็นก้อนเกิดการตกตะกอนซึ่งสามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า (รูปที่ 2.32) รวมทั้งสามารถแยกอนุภาคเหล็กเหล่านี้ด้วยให้สนามแม่เหล็กภายนอก



รูปที่ 2.32 ภาพจำลองการดักจับไอออนปรอทของอนุภาคแม่เหล็กนาโนในสารละลายน้ำทำให้เกิดการจับกลุ่มเป็นตะกอนของอนุภาคแม่เหล็ก [69]

จากการศึกษาวิจัยแสดงให้เห็นว่ามีการศึกษาการสังเคราะห์สารฟลูออเรสเซนต์และการพัฒนาโดยการนำสารฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์มาใช้ประโยชน์ในการตรวจวัดไอออนโลหะ พบว่ามีขั้นตอนที่ยุ่งยากและสารบางอย่างมีราคาสูง นอกจากนี้การตรวจวัดยังต้องใช้เครื่องที่มีขนาดใหญ่เพื่อให้มีความจำเพาะเจาะจงและมีความไวในการวิเคราะห์สูง ต่อมาจึงมีการประยุกต์นำฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์มาพัฒนาต่อยอดหรือทำเป็นชุดตรวจสอบไอออน โดยการนำโมเลกุลเซนเซอร์ไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็น Solid Support บางประเภท เช่น พอลิเมอร์ (Polymer) วัสดุที่มีรูพรุน (Mesoporous Materials) ผิวกระจก และทอง (Glass and Gold Surface) เนื่องจากสามารถพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดที่มีความไว มีความจำเพาะเจาะจงสูง และสามารถนำโมเลกุลเซนเซอร์ที่ผ่านการวิเคราะห์ไอออนแล้วกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ซึ่งทำให้ง่ายต่อการติดตามและแยกกลับด้วยสนามแม่เหล็ก ซึ่งได้รับความสนใจเป็นอย่างมากโดยมีงานวิจัยหลายงานวิจัยได้ทำการศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 สมบัติแม่เหล็กในสสาร (Magnetism) [70]

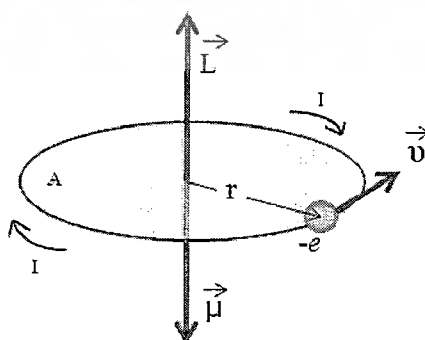
แม่เหล็กคือ วัตถุที่มีสมบัติดูดเหล็ก หรือเหนี่ยวนำสารที่เป็นเหล็กให้มีสภาพกลายเป็นสารที่ดูดเหล็กได้ ซึ่งแม่เหล็กจะมีสองขั้ว คือขั้วเหนือและขั้วใต้ หรือขั้วบวกหรือขั้วลบ เมื่อเอาวัตถุที่มีสภาพแม่เหล็กมาวางใกล้กัน กรณีที่ขั้วต่างกันจะเกิดแรงดูดกัน กรณีที่ขั้วเหมือนกันวางอยู่ใกล้กันจะเกิดแรงผลักรัน ซึ่งความเป็นแม่เหล็กในสสารเริ่มมาจากระดับพื้นฐาน คือการเกิดโมเมนต์แม่เหล็กในสสาร โดยเกิดขึ้นเนื่องจากสปินของอิเล็กตรอน และผลของอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียส

### 1. โมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากสปินของอิเล็กตรอน

สปินเป็นสมบัติทางควอนตัมของอนุภาคเปรียบเทียบง่าย ๆ กับการหมุนรอบตัวเอง โดยสปินของอิเล็กตรอนมีได้สองชนิดคือ อัป ( $\uparrow$ ) และ ดาวน์ ( $\downarrow$ ) ในกรณีที่อิเล็กตรอนหมุนแบบ spin up จะมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กเท่ากับ  $+\mu_B$  ส่วนอิเล็กตรอนที่หมุนแบบ spin down จะมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กเท่ากับ  $-\mu_B$  เราเรียกค่า  $\mu_B$  นี้ว่า Bohr Magneton ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $9.27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$  โมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากสปินในบางสารจะหักล้างกันหมด (โดยเฉพาะที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ที่มีสปินอัปดาวน์เท่ากัน) โดยสปินของโปรตรอนและนิวตรอนก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กเหมือนกันแต่น้อยมากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน เนื่องจากอนุภาคทั้งสองนี้มีมวลมากกว่าอิเล็กตรอน

### 2. โมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียส (ออร์บิทัล)

การศึกษาแบบจำลองการที่กระแสไหลในขดลวดตัวนำก่อให้เกิดสนามแม่เหล็ก ซึ่งแบบจำลองนี้ช่วยให้เข้าใจสมบัติที่แตกต่างกันการที่เกิดขึ้นในอะตอมและโมเลกุลของสสารรูปที่ 2.33 แสดงแบบจำลองอิเล็กตรอนแบบง่าย โดยมองอิเล็กตรอน (มวล  $m$  ประจุ  $-e$ ) โคจรรอบนิวเคลียสเป็นวงกลมรัศมี  $r$  ด้วยอัตราเร็ว  $v$  มีโมเมนต์เชิงมุม  $L$  และโมเมนต์ขั้วคู่  $\mu$  ซึ่งมีทิศทางตรงกันข้าม อิเล็กตรอนมีโมเมนต์เชิงมุมสปินและโมเมนต์ขั้วคู่แม่เหล็กสปินในทิศทางตรงกันข้ามด้วย โดยโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมเป็นผลจากการรวมเวกเตอร์โมเมนต์ของการเคลื่อนที่รอบวงโคจรและโมเมนต์ของการหมุนรอบแกนตนเองของอิเล็กตรอน ซึ่งหากผลรวมโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมไม่เป็นศูนย์ วัสดุนั้นจะมีสภาพแม่เหล็กถาวร แต่ถ้าผลรวมเป็นศูนย์วัสดุนั้นจะไม่มีสภาพแม่เหล็กถาวร



รูปที่ 2.33 อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็ว  $v$  ในวงโคจรรอบนิวเคลียสรัศมี  $r$  ทำให้เกิดโมเมนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารแม่เหล็ก [70] สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นวัสดุใดๆ จึงอาจมีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรหรือไม่ก็ได้ เนื่องจากสารทุกชนิดประกอบด้วยอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก แต่สารส่วนใหญ่ไม่แสดงความเป็นแม่เหล็ก เนื่องจากทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในแต่ละอะตอมหรือโมเลกุลไม่เป็นระเบียบ จะเกิดการหักล้างกับโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนตัวอื่น ทำให้สารส่วนใหญ่มีโมเมนต์แม่เหล็กรวมเท่ากับ 0 จากสมบัติดังกล่าวจึงทำให้สามารถจำแนกประเภทของสารได้

### 2.2.1 แรงแม่เหล็ก (Magnetic Force)

จาก Coulomb's law อธิบายปฏิกิริยาของแม่เหล็กในเชิงของแรงที่กระทำที่ขั้วแม่เหล็ก โดยกำหนดให้แรงแม่เหล็ก ( $F_m$ ) ระหว่างขั้วแม่เหล็ก 2 ขั้ว ที่มีความเข้มของขั้วเท่ากัน มีค่าเท่ากับ  $p_1$  และ  $p_2$  ที่วางห่างกันเป็นระยะทาง  $r$  ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$F_m = \mu \left( \frac{p_1 p_2}{r^2} \right) \quad 2.3$$

โดยที่  $F_m$  เป็นหน่วยของนิวตัน (N)

$\mu$  คือ Magnetic Permeability (สภาพให้ซึมได้ทางแม่เหล็ก) หน่วยเป็นเวเบอร์ต่อแอมแปร์-เมตร (Wb/A-m) หรือ เฮนรีต่อเมตร (H/m) หรือนิวตันต่อแอมแปร์ยกกำลังสอง (N/A<sup>2</sup>)

$P_1, P_2$  คือ ความเข้มของขั้ว (Pole Strength) มีหน่วยเป็นแอมแปร์-เมตร (A-m)

$r$  หน่วยเป็นเมตร (m)

และเมื่อพิจารณาแรงแม่เหล็กในเทอมของสนามแม่เหล็ก (Magnetic Field) ถ้าสมมติให้ขดลวด solenoid อันหนึ่งมีจำนวนรอบของขดลวดเท่ากับ  $N$  ความยาวเท่ากับ  $l$  และมีกระแสไฟฟ้าขนาด  $I$  ไหลผ่าน เราจะสามารถคำนวณค่าความแรงสนามแม่เหล็ก (Magnetic Field Strength,  $H$  มีหน่วยเป็น amp/m) ได้ จากสมการ

$$H = \frac{NI}{l} \quad 2.4$$

### 2.2.2 สนามแม่เหล็ก (Magnetic Field, B)

สนามแม่เหล็กคือ บริเวณหรือของเขตที่แสดงอำนาจความเป็นแม่เหล็ก โดยอำนาจแม่เหล็กที่ส่งออกมาจะอยู่ในรูปของเส้นแรงแม่เหล็ก (Magnetic Flux,  $\Phi$ ) ซึ่งสนามแม่เหล็กในธรรมชาติเกิดจาก 3 สาเหตุคือ

1. มีวัสดุที่มีธาตุแสดงอำนาจแม่เหล็กเป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีเพียงสามธาตุที่สามารถเกิดสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มขั้นสูงได้ในสภาวะที่อุณหภูมิห้อง คือเหล็ก โคบอลต์ และ นิกเกิล
2. มีวัสดุที่มีองค์ประกอบของธาตุที่สามารถเหนี่ยวนำให้มีอำนาจแม่เหล็กได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. มีการไหลของกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำ ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น เรียกว่า “สนามแม่เหล็กไฟฟ้า” เช่นกรณีของสนามแม่เหล็กโลกที่เชื่อว่าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในแกนโลกชั้นนอกทำให้เกิดกระแสไหลวนตัดกับตัวนำของเหล็กและนิกเกิลที่อยู่ในส่วนของแกนโลกชั้นใน จึงทำให้เกิดสนามแม่เหล็กโลกเกิดขึ้น โดยทิศทางของสนามแม่เหล็กขึ้นอยู่กับทิศทางของการไหลของกระแสไฟ เมื่อทิศทางของกระแสไฟเปลี่ยนไป ทิศทางของสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนแปลงตามด้วย

โดยทั่วไปแทนสนามแม่เหล็กด้วยสัญลักษณ์  $B$  มีหน่วยเป็น  $\text{Wb/m}^2$  หรือ Tesla ซึ่งสนามแม่เหล็ก (Magnetic Field) มีชื่อเรียกอื่นๆ เช่น ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (Magnetic Flux Density,  $B$ ) หรือความเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (Magnetic Induction,  $B$ ) ดังนั้นเมื่อกล่าวถึงปริมาณของสนามแม่เหล็กจะเรียกว่า ความเข้มของสนามแม่เหล็ก (Magnetic Intensity) ซึ่งสมการพื้นฐานสำหรับคำนวณหาความเข้มของสนามแม่เหล็กคือ

$$B = \frac{F}{p_1} = \mu \left( \frac{p_1 p_2}{p_1 r^2} \right) = \mu \left( \frac{p_2}{r^2} \right) \quad 2.5$$

และเมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (Magnetic Flux Density,  $B$ ) หรือความเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (Magnetic Induction,  $B$ ) คือขนาดของความแรงของสนามแม่เหล็กภายในวัสดุภายใต้สนามแม่เหล็ก  $H$  ค่าความแรงสนามแม่เหล็กและความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็กมีความสัมพันธ์กันดังสมการ

$$B = \mu H \quad 2.6$$

เมื่อ  $\mu$  คือค่าของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็กในวัสดุ มีหน่วยเป็น  $\text{Wb/A.m}$  หรือ  $\text{H/m}$  และในสภาวะสุญญากาศ

$$B_0 = \mu_0 H \quad 2.7$$

เมื่อ  $\mu_0$  คือค่าของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็กของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ  $4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$  หรือ  $\text{emu}$  โดยค่าของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็กในวัสดุ และค่าของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็กของสุญญากาศ มีความสัมพันธ์กันดังสมการ

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad 2.8$$

เมื่อ  $\mu_r$  คือค่า Relative Permeability

ซึ่งค่าของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็ก (Magnetic Permeability,  $\mu$ ) มีค่าไม่คงตัวโดยส่วนใหญ่ จะกำหนดค่าคงตัวเป็นค่าของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็ก เริ่มต้น และค่าคงตัวของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็กสูงสุดหากวัสดุถูกเหนี่ยวนำได้ง่ายแสดงว่ามีค่าคงตัวของสภาพให้ซึมได้เชิงแม่เหล็กสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.3 การเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็ก

เมื่อเอาแท่งเหล็กธรรมดาสอดเข้าไปตรงกลางของขดลวดที่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน พบว่าแท่งเหล็กสามารถถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแม่เหล็ก และเมื่อวัดค่าของสนามแม่เหล็กก่อนและหลังจากที่มีการสอดแท่งเหล็กเข้าไปในขดลวด ค่าที่วัดได้จะแตกต่างกัน โดยที่สนามแม่เหล็กที่เกิดจากขดลวดและแท่งเหล็กจะมีค่าสูงขึ้นทั้งนี้ เนื่องจากเกิดผลรวมระหว่างสนามแม่เหล็กจากขดลวดและสนามแม่เหล็กจากแท่งเหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็ก (Magnetization) หรือ Magnetic Polarization หรือ Intensity of Magnetization (ความเข้มของการเป็นแม่เหล็ก) ซึ่งมีหน่วยเป็น A/m โดยมีความสัมพันธ์กับสนามแม่เหล็ก (Magnetic Field, B) และความแรงสนามแม่เหล็ก (Magnetizing Force, M) ดังสมการ

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) \quad 2.9$$

สำหรับวัสดุจำพวกเฟอร์โรแมกเนติก ค่าของ  $\mu_0 M \gg \mu_0 H$  มาก  $\rightarrow B = \mu_0 M$

ซึ่งหน่วยที่ใช้ในการศึกษาปริมาณทางแม่เหล็ก (Magnetic Units) ประกอบด้วยสองหน่วยหลัก คือ หน่วย cgs (emu) และหน่วย SI ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 หน่วยที่ใช้ศึกษาปริมาณทางแม่เหล็กและการแปลงหน่วยวัด [72]

Quantity	Symbol	cgs unit	SI-1 unit	cgs equiv.	SI-2 Unit	cgs equiv.	SI-3 Unit	cgs equiv.
Field strength	H	Oe G Emu	A/m	$4\pi \cdot 10^{-3}$ Oe	A/m	$4\pi \cdot 10^{-3}$ Oe	T	$10^4$ Oe
Induction = total flux density	B	G Emu	T	$10^4$ G	T	$10^4$ G	T	$10^4$ G
Magnetization = $\frac{\text{dipole moment}}{\text{volume}}$	I J M	emu/cm <sup>3</sup> emu G $\uparrow 4\pi$ G	T T	$10^4/4\pi$ G $10^4$ G	kA/m A/m	1 G 1 G	kA/m A/m	1 G 1 G
Mass-magnetization	$\sigma$ I M	G cm <sup>3</sup> /g emu/g emu cm <sup>3</sup> /g emu	Wb m/kg	$10^7/4\pi$ emu/g	A m <sup>2</sup> /kg	1 emu/g	A m <sup>2</sup> /kg	1 emu/g
(Dipole) moment	M	G cm <sup>3</sup> erg/Oe emu	Wb m	$10^{10}/4\pi$ G cm <sup>3</sup>	A m <sup>2</sup>	1 kG cm <sup>3</sup>	A m <sup>2</sup>	1 kG cm <sup>3</sup>
Basic Equation		B = H + 4πI B = H + M	B = μ <sub>0</sub> H + M		B = μ <sub>0</sub> (H + M)		B = H + μ <sub>0</sub> M	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

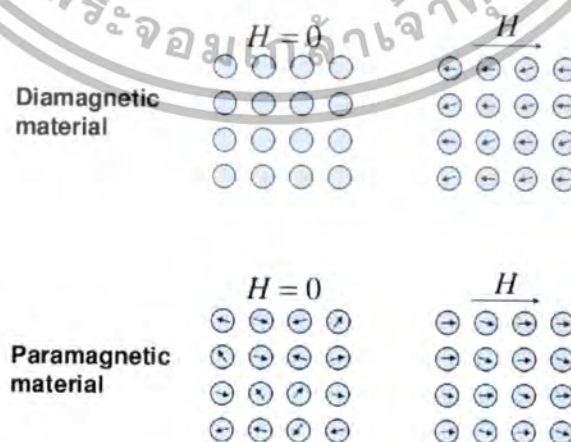
## 2.2.4 ประเภทของสมบัติแม่เหล็กของสสาร [73]

สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุสามารถจัดกลุ่มได้โดยอาศัยค่ารับไว้ได้ทางแม่เหล็กและการตอบสนองต่อการถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแม่เหล็กจากสนามแม่เหล็กภายนอก โดยโมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุช่วยในการอธิบายความแตกต่างของสมบัติทางแม่เหล็กที่มีอยู่ในธรรมชาติ โดยทั่วไปสมบัติทางแม่เหล็กของสสารสามารถจำแนกเป็น 5 ชนิด ดังนี้

1. กลุ่มไดอะแมกเนติก (Diamagnetism) วัสดุที่สามารถแสดงค่าคุณสมบัติแม่เหล็กในเชิงต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรในโครงสร้างอะตอมโดยที่ เมื่อสนามแม่เหล็กภายนอกกระทำต่ออะตอมของวัสดุ จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงโคจรรอบนิวเคลียสของอะตอมเสียสมดุล เกิดขั้วแม่เหล็กขนาดเล็กขึ้นในอะตอม ขั้วแม่เหล็กจะต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกทำให้มีสภาพรับไว้ได้เป็นลบเสมอและมีสภาพยอมให้ซึมผ่านได้สัมพัทธ์ ( $K_m$ ) ต่ำกว่า 1 เล็กน้อย โดยมีค่า 0.99990 ถึง 0.99999 สำหรับของแข็งและของเหลว สภาพรับไว้ได้ ไดอะแมกเนติกมีค่าเกือบถือว่าไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ วัสดุที่มีสมบัติประเภทนี้ ได้แก่ ควอตซ์เกลือหิน แคลไซต์ เป็นต้น

2. กลุ่มพาราแมกเนติก (Paramagnetic) วัสดุที่สามารถถูกเหนี่ยวนำให้มีสภาพแม่เหล็กเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก โดยโครงสร้างอะตอมของวัสดุจำพวกนี้ไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ แต่มีการเรียงตัวของอิเล็กตรอนไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นเมื่อถูกเหนี่ยวนำจะเกิดการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กไปตามสนามแม่เหล็กที่เหนี่ยวนำ และเมื่อนำสนามแม่เหล็กออก วัสดุนั้นก็จะไม่มีความเป็นแม่เหล็กอีกต่อไป วัสดุจำพวกนี้มีคุณสมบัติของสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กในเชิงบวกเล็กน้อย ( $K_m \approx 0$ ) เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

วัสดุไดอะแมกเนติกและพาราแมกเนติกจัดเป็นวัสดุที่ไม่เป็นแม่เหล็ก (Nonmagnetic) เนื่องจากวัสดุเหล่านี้จะแสดงค่าแม่เหล็กขึ้นเล็กน้อยเมื่อได้รับสนามแม่เหล็กเท่านั้น โดยทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กในวัสดุแบบไดอะแมกเนติกและพาราแมกเนติกแสดงดังรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 ทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กในวัสดุแบบไดอะแมกเนติกและพาราแมกเนติก <sup>[73]</sup>

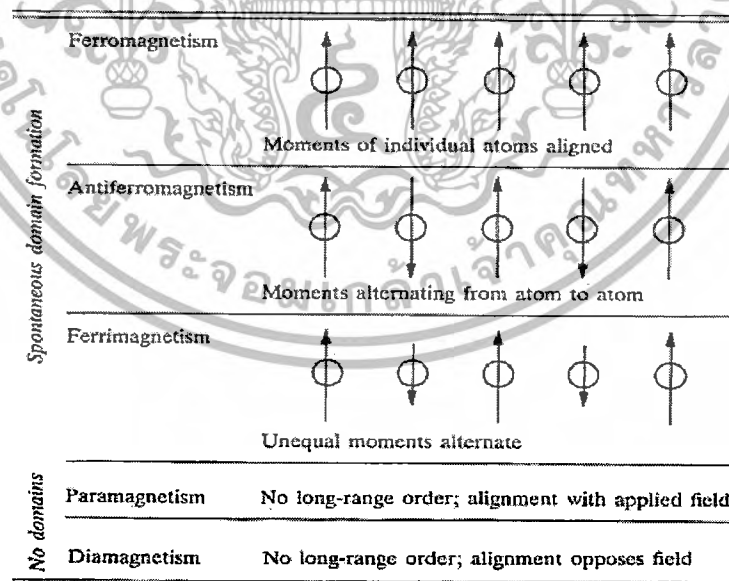
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. กลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) วัสดุที่สามารถถูกเหนี่ยวนำให้มีสภาพแม่เหล็กเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอกและรักษาสภาพแม่เหล็กให้คงอยู่ได้ แม้จะไม่อยู่ในสนามแม่เหล็กหรือทำให้หมดสภาพแม่เหล็กไปได้โดยต้องการวัสดุเหล่านี้ อันตรกิริยาอย่างแรงระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กจะยอมทำให้ทิศความเป็นแม่เหล็กเรียงตัวขนานกันในบริเวณที่เรียกว่าโดเมนแม่เหล็ก มีสภาพยอมให้ซึมผ่านได้สัมพัทธ์  $K_m$  ขนาดโตกว่า 1 มาก โดยมีค่าทั่วไป  $10^3$  ถึง  $10^6$  ทำให้วัสดุกลุ่มนี้มีความสำคัญมากต่องานทางด้านวิศวกรรมซึ่งวัสดุที่จัดว่าเป็นจำพวกเฟอร์โรแมกเนติก ได้แก่ เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) กาโดไลเนียม (Gadolinium)

4. กลุ่มแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Antiferromagnetic) วัสดุที่ถึงแม้ว่าจะมีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ แต่ทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กถาวรภายในโดเมนแต่ละโดเมนมีการเรียงตัวตรงข้ามกัน และมีขนาดเท่ากัน จึงหักล้างกันหมดไป ทำให้มีสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเป็นศูนย์ (a zero net magnetization) วัสดุที่มีสมบัติประเภทนี้ คือ ฮีมาไทต์ (Hematite)

5. กลุ่มเฟอร์ริแมกเนติก (Ferrimagnetic) วัสดุกลุ่มคล้ายกับกลุ่มแอนติเฟอร์โรแมกเนติก มีโมเมนต์แม่เหล็กถาวรประกอบอยู่ แต่ทิศทางการเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กถาวรภายในโดเมนแต่ละโดเมนมีการเรียงตัวตรงข้ามกัน แต่มีขนาดไม่เท่ากัน จึงทำให้มีอำนาจแม่เหล็กและมีสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กเป็นบวก วัสดุที่มีสมบัติประเภทนี้ คือ เฟอร์ไรต์ (Ferrite) มีสูตรทางเคมีคือ  $XOFe_2O_3$  เมื่อ X คือ Fe, Co, Mg, Ni, Mn, Cu, Zn เป็นต้น

ตารางที่ 2.6 การจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กในวัสดุแม่เหล็กแบบต่างๆ [74]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.5 ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติแม่เหล็ก

เนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กในอะตอมมีอิสระที่จะหมุนทิศทางได้ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดแอมพลิจูดการสั่นสะเทือนการสั่นของอะตอมที่เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากความร้อนมีแนวโน้มทำให้ทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็ก ที่อาจเรียงตัวดีแล้วเกิดการกระเจิงผิดทิศทางทำให้สมบัติแม่เหล็กของวัสดุเปลี่ยนไป ในกรณีของวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกและเฟอร์ริแมกเนติก ค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 0 K ซึ่งมีการสั่นสะเทือนจากความร้อนน้อยที่สุด เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สภาพแม่เหล็กอิ่มตัวจะค่อยๆ ลดต่ำลงและลดลงเหลือศูนย์อย่างรวดเร็วเราเรียกอุณหภูมินั้นว่าอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature,  $T_c$ ) ส่งผลให้วัสดุที่เดิมมีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแมกเนติกและเฟอร์ริแมกเนติก จะสูญเสียสภาพความเป็นแม่เหล็กและกลายเป็นวัสดุพาราแมกเนติก โดยที่ค่าของอุณหภูมิคูรีจะแตกต่างกันไปในวัสดุแต่ละชนิด สำหรับวัสดุแอนติเฟอร์โรแมกเนติก จะสูญเสียสภาพความเป็นแม่เหล็กและกลายเป็นวัสดุพาราแมกเนติกเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเนล (Neel Temperature,  $T_N$ )

## 2.2.6 โดเมนแม่เหล็ก (Domain magnetic) และฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop)

วัสดุกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก, กลุ่มแอนติเฟอร์โรแมกเนติกและ กลุ่มเฟอร์ริแมกเนติกอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) จะประกอบด้วยบริเวณย่อยๆ ภายในเนื้อวัสดุ ซึ่งภายในอาณาเขตย่อยๆ เหล่านี้จะมีการจัดเรียงตัวโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางเดียวกันทั้งบริเวณโดยอาณาบริเวณย่อยดังกล่าวนี้เรียกว่า โดเมนแม่เหล็ก (รูปที่ 2.35) [75] ซึ่งภายในอยู่ในสภาวะแม่เหล็กอิ่มตัว โดเมนที่อยู่ติดกันจะถูกแบ่งแยกออกจากกันด้วยขอบโดเมน (Domain Boundary) หรือผนังโดเมน (Domain Wall) ซึ่งภายในบริเวณที่เป็นขอบดังกล่าวทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กจะค่อยๆ เปลี่ยนไปทีละน้อย [76] แสดงดังรูปที่ 2.35 โดยปกติโดเมนจะมีขนาดในระดับจุลภาคและมีหลายผลึก ในแต่ละเกรนของวัสดุจะประกอบไปด้วยหลายๆ โดเมน ดังนั้นในระดับมหภาคของชิ้นวัสดุหนึ่งๆ จะมีจำนวนโดเมนจำนวนมากมาย โดยที่แต่ละโดเมนต่างๆ จะมีการจัดวางทิศทางของสนามแม่เหล็กในทุกโดเมนโดยถ่วงน้ำหนักของโดเมนด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตรของมัน ในชิ้นงานที่ยังไม่มีสภาพแม่เหล็กผลรวมแบบถ่วงน้ำหนักของเวกเตอร์ของสนามแม่เหล็กทุกโดเมนจะรวมกันเป็นศูนย์



รูปที่ 2.35 ภาพจำลองการอธิบายถึงโดเมนในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร หรือเฟอร์ริแมกเนติก

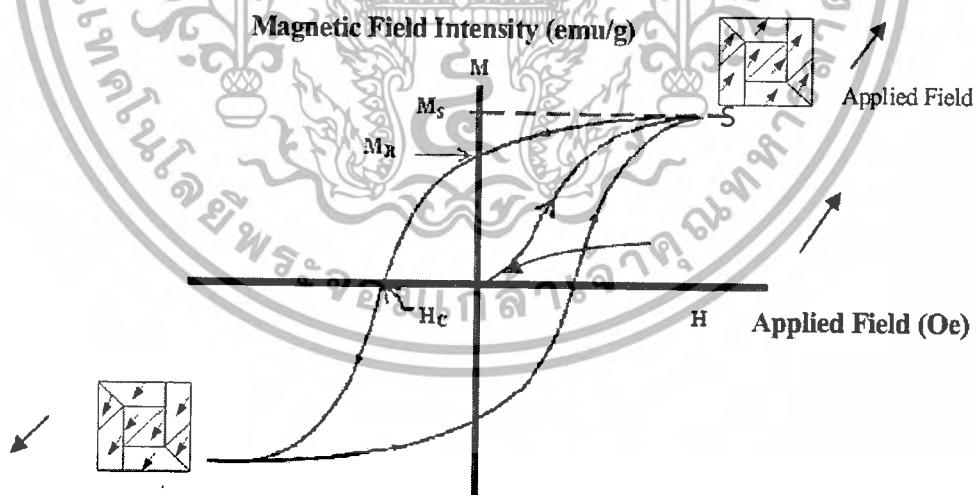
และการเรียงตัวของโดเมน [75,76]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พฤติกรรมของการเกิดฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็กอธิบายได้ด้วย การเคลื่อนที่ของผนังโดเมน กล่าวคือขณะที่มีการกลับทิศ (ลดค่า) ของสนามจากจุดอิ่มตัว (จากจุด S ในภาพที่ 2.36) เกิดกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างของโดเมนไปในทางย้อนกลับเช่นกัน โดยจะมีการหมุนของโดเมนเดี่ยวภายในสนามที่กลับทิศ จากนั้นจะเกิดสนามแม่เหล็กใหม่เกิดขึ้น และขยายตัวโดยกินเนื้อที่โดเมนเดิม ซึ่งจะเกิดความต้านทานเกิดขึ้นในการที่จะเคลื่อนผนังโดเมนให้สนองต่อการเพิ่มสนามแม่เหล็กในทิศตรงข้ามที่กำลังเกิดขึ้น ส่งผลทำให้เกิดฮิสเทอรีซิส เมื่อสนามภายนอกลดลงเหลือศูนย์ยังคงเหลืออัตราส่วนของโดเมนบริสุทธิ์อยู่ปริมาณหนึ่งที่ยังคงมีการวางตัวในทิศทางในตอนแรกเป็นที่มาของการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเหลือค้าง เรียกค่า M ที่เหลือนี้ว่า Mr (Remanence Magnetization) เพื่อที่จะลดค่าสนาม M ในชิ้นงานให้เหลือศูนย์ (จุด Hc ดังภาพ) โดยทำการให้สนามแม่เหล็กที่มีขนาด Hc และมีทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กในตอนแรก เราเรียกค่า Hc ที่ทำให้ค่า M กลายเป็นศูนย์นี้ว่าค่าสนามแม่เหล็กหักล้าง Coercivity (Hc) หรือเรียกว่าแรงแม่เหล็กหักล้าง (Coercivity Force) และหากยังคงให้สนามกระทำในทิศตรงข้ามนี้แรงขึ้นเรื่อยๆดังรูป จะทำให้เกิด saturation magnetization (Ms) สภาพอิ่มตัวอีกครั้งหนึ่งในทิศตรงข้าม (จุด S') โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$M_s = \frac{M}{\rho} \left( \frac{emu}{g} \right)$$

2.10



รูปที่ 2.36 ฮิสเทอรีซิสลูปของวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรซึ่งถูกเหนี่ยวนำไปจนถึงจุดอิ่มตัวในทิศทางไปหน้าและย้อนกลับ [77]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.7 สมบัติของอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดเล็ก

ขนาดของอนุภาคนาโนแม่เหล็กเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อขอบเขตของโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว และขอบเขตของการเป็นแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก (Superparamagnetic) โดยปกติในสารแม่เหล็กทั่วไปจะประกอบไปด้วยโดเมนแม่เหล็กหลายโดเมน ซึ่งในแต่ละโดเมนจะมีการจัดเรียงตัวของแมกนีไทเซชันในทิศทางเดียวกัน และถูกแบ่งขอบเขตด้วยกำแพงโดเมน โดยเกิดจากการรักษาสมดุลของพลังงาน Magnetostatic ( $E_{ms}$ ) ซึ่งเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของปริมาตรที่เพิ่มขึ้น และพลังงานกำแพงโดเมน (Domain-Wall Energy:  $E_{dw}$ ) ที่แปรผันตามสัดส่วนของพื้นที่ระหว่างโดเมน ดังนั้นถ้าขนาดของอนุภาคเล็กลงจนต่ำกว่าปริมาตรวิกฤติ (Critical volume) จะต้องใช้พลังงานที่จะสร้างกำแพงโดเมนมากกว่าที่จะเพิ่มพลังงาน Magnetostatic ของโดเมนเดี่ยว โดยขนาดของอนุภาคแม่เหล็กที่สามารถรักษาสมดุลของพลังงานทั้งสองเรียกว่า ขนาดวิกฤติ (Critical size) โดยทั่วไปมักจะมีค่าอยู่ในช่วง 20-30 นาโนเมตร [78] ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ ดังตารางที่ 2.5 เมื่ออนุภาคนาโนแม่เหล็กมีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤติจะมีการจัดเรียงตัวของแมกนีไทเซชันในทิศทางเดียวกันตลอดทั้งอนุภาค ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนแม่เหล็กทรงกลมขนาดวิกฤติ ( $D_c$ ) ของอนุภาคนาโนแม่เหล็กเกิดขึ้นเมื่อ  $\Delta E_{ms} = E_{dw}$  และถูกนิยามว่า

$$D_c \approx 18 \frac{\sqrt{AE_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad 2.11$$

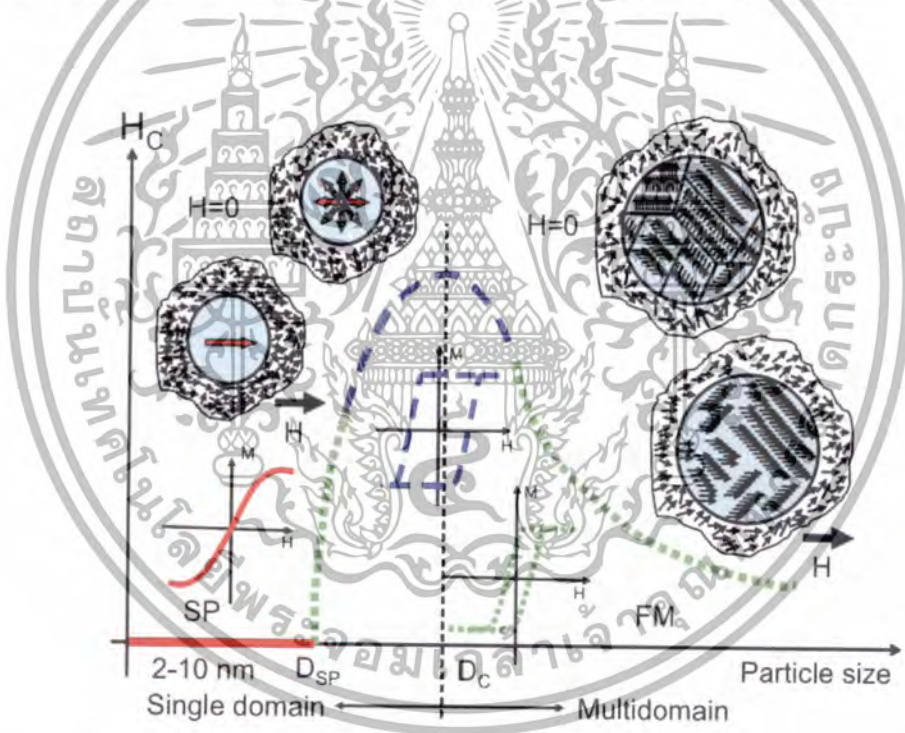
โดยที่  $A$  คือค่าคงที่ของการแลกเปลี่ยน (Exchange Constant),  $K_{eff}$  คือ ค่าคงที่ Anisotropy,  $\mu_0$  คือความสามารถซึมซับแม่เหล็กในสุญญากาศ และ  $M_s$  คือแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturation Magnetization) ตัวอย่างค่าวิกฤติของอนุภาคนาโนแม่เหล็กทรงกลมแสดงดังตารางที่ 2.7 โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าค่าวิกฤติจะมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กสูง ซึ่งสามารถตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกอย่างรวดเร็ว รวมทั้งมีค่า Coercivity (ค่าสนามแม่เหล็กที่ทำให้ค่าแมกนีไทเซชันกลับเข้าสู่ศูนย์) ที่ต่ำด้วย และไม่เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนที่อุณหภูมิห้อง [78]

ตารางที่ 2.7 ขนาดวิกฤติของอนุภาคนาโนแม่เหล็กทรงกลมที่แสดงโดเมนแม่เหล็กเดี่ยว [78]

วัสดุ	$D_c$ (nm)
hcp Co	15
fcc Co	7
Fe	100
Ni	55
SmCo <sub>5</sub>	750
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	128

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

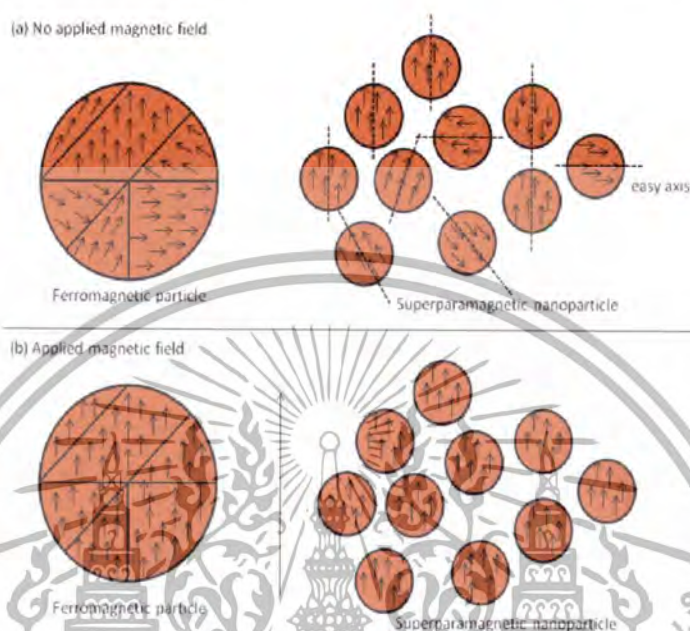
อนุภาคแม่เหล็กเมื่อมีขนาดอยู่ในระดับนาโน จะมีสมบัติที่เปลี่ยนไปโดยเฉพาะอย่างยิ่ง คุณสมบัติทางแม่เหล็ก (Magnetic Properties) ซึ่งขนาดของอนุภาคแม่เหล็กจะสัมพันธ์โดยตรงกับรูปร่างของวงฮิสเทอรีซิส สำหรับในอนุภาคแม่เหล็กขนาดใหญ่ (อยู่ในระดับไมโครเมตร) จะมีกำแพงโดเมนเกิดขึ้นหลายบริเวณ และทำให้เกิดฮิสเทอรีซิสที่มีรูปร่างแคบ เนื่องจากใช้พลังงานสนาม (Field Energy) เพียงเล็กน้อยในการเคลื่อนย้ายกำแพงโดเมน ส่วนอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดเล็กกว่าจะเกิดฮิสเทอรีซิสที่มีรูปร่างกว้างกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.37 และพบว่าเมื่อวัสดุที่มีสมบัติแม่เหล็กมีเล็กลงถึงค่าวิกฤตค่าหนึ่งคืออยู่ในช่วง 2-10 นาโนเมตรจะส่งผลทำให้พลังงานของกำแพงโดเมนมีค่าไม่มั่นคงส่งผลทำให้อนุภาคแม่เหล็กทั้งอนุภาคกลายเป็นเปรียบเสมือนกับเป็นโดเมนแม่เหล็กเดี่ยวเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุจำพวกนี้จะมีค่า Coercivity เท่ากับศูนย์ เรียกอนุภาคที่แสดงสมบัตินี้ว่าเรียกว่าซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic; SPM) โดยอนุภาคเหล่านี้จะไม่แสดงสมบัติแม่เหล็ก เมื่อไม่ได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก และจะแสดงสมบัติแม่เหล็กเมื่อได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก ดังนั้นจึงมีการนำอนุภาคแม่เหล็กเหล่านี้มาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง



รูปที่ 2.37 การตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกของสารแม่เหล็กเฟอร์โร (FM) โดยรูปร่างของวงรอบฮิสเทอรีซิสขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและวงรอบฮิสเทอรีซิสของสารแม่เหล็กชนิดพาราแมกเนติก (Superparamagnetic; SP) มีค่า Coercivity เป็นศูนย์<sup>[79]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม่เหล็กพาราแบบยิ่งยวดหรือซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetism; SPM) เป็นรูปแบบของแม่เหล็กที่พบในวัสดุนาโนกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติก และกลุ่มเฟอร์โรแมกเนติกขนาดเล็กที่จะประกอบด้วยผลึกแม่เหล็กโดเมนเดี่ยวดังรูปที่ 2.38 จะแสดงแสดงสมบัติทางแม่เหล็กแบบใหม่เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดที่เล็กทำให้โครงสร้างของวัสดุไม่เป็นระเบียบพิสัยยาว (Long-Rang Order)



รูปที่ 2.38 โดเมนแม่เหล็ก และทิศของโมเมนต์แม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกและอนุภาคแม่เหล็กแม่เหล็กพารายิ่งยวด ก่อนและหลังถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก [80]

แม่เหล็กพาราแบบยิ่งยวดเกิดจากการก่อตัวของโมเลกุลแม่เหล็กหนึ่งโมเลกุล ภายใต้สนามแม่เหล็ก เกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กที่มีอำนาจแม่เหล็กตกค้างที่ไม่เสถียร จนเข้าสู่สภาวะที่เป็นพารายิ่งยวด โดยมีพฤติกรรมที่เกิดจกควรวางตัวในสนามแม่เหล็กคล้ายกับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร แต่มีค่า Relaxation time;  $\tau$  (เวลาที่ค่าแม่เหล็กตกค้างลดลง  $1/e$  จากค่าเดิม) น้อยกว่ามากโดยอนุภาคที่มีสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก (Superparamagnetic particles) จะมีสมบัติแม่เหล็กที่ไม่มั่นคง มีการเปลี่ยนแปลงค่า Magnetization ภายใต้อิทธิพลของอุณหภูมิโดยเวลาในการเปลี่ยนแปลงระหว่าง Magnetiza จะเรียกว่าค่า Néel Relaxation timeสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Neel-Arrhenius Equation รวมทั้งมีค่าอำนาจแม่เหล็ก และค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กสูงกว่าวัสดุพารายิ่งยวด และเมื่อมีขนาดใหญ่ขึ้นค่าความเป็นแม่เหล็กของวัสดุพารายิ่งยวดจะมีค่าเพิ่มขึ้นแต่ค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กจะลดลง [80-81]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการ Neel-Arrhenius equation

$$\tau = \tau_0 e^{KV/K_b T} \quad 2.12$$

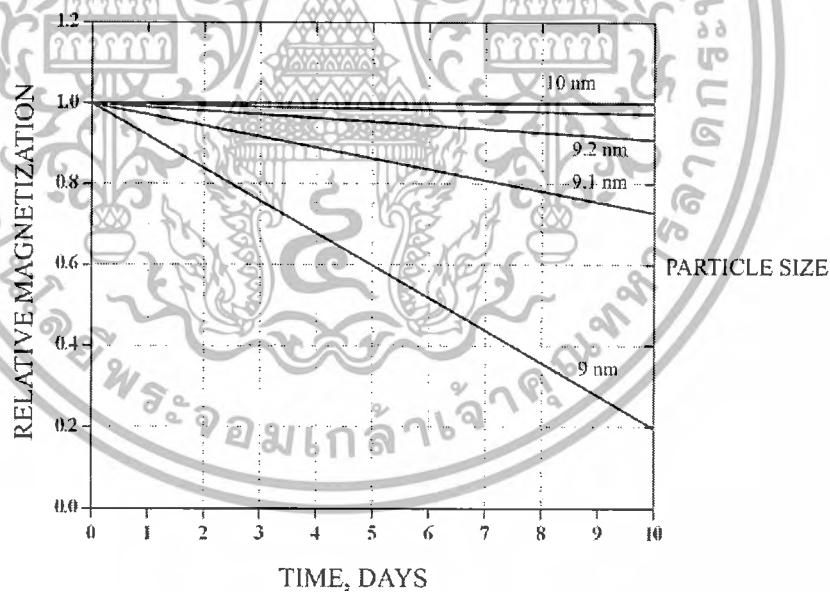
โดยที่  $K$  คือ the anisotropy constant of the material

$V$  คือ the particle volume,

$K_b T$  คือ the thermal energy ( $k_b$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature in kelvins)

$\tau_0$  คือ the attempt time, which is characteristic of a material

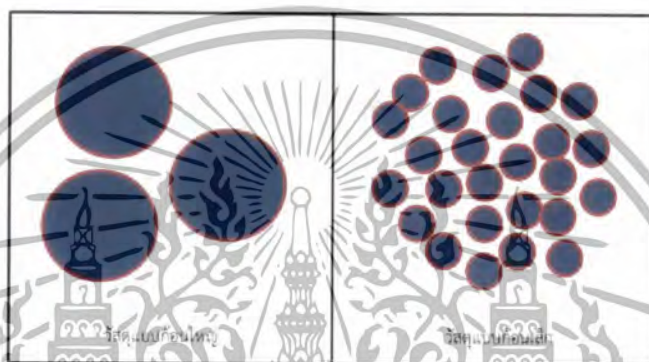
พฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดเล็ก สามารถทำการศึกษาในบริเวณไร้นามแม่เหล็ก (Zero field) โดยพบว่าอนุภาคแม่เหล็กยังมีขนาดเล็ก (น้อยกว่า 10 nm) จะมีพฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็กเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.39 การสลายตัวนี้ขึ้นเนื่องมาจากอิทธิพลของอุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 2.39 ความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมการสลายตัวของอำนาจแม่เหล็ก ในบริเวณไร้นามแม่เหล็กต่อเวลาของอนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้แล้วพบว่าวัสดุเมื่อมีอนุภาคเล็กลงจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface-to-volume) สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า โดยสัดส่วนอะตอมผิวหน้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลงแสดงดังรูป 2.40 ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนที่มีขนาด 3 นาโนเมตรจะมีอะตอมอยู่บนผิวหน้าประมาณร้อยละ 45 แต่เมื่ออนุภาคมีขนาด 1 นาโนเมตรจะมีอะตอมอยู่บนผิวหน้า เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 76 ซึ่งจากการที่วัสดุมีจำนวนอะตอมมากอยู่ที่ผิวหน้า จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวหน้าวัสดุง่ายและยังเป็นการส่งเสริมให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ อันเนื่องจากอิทธิพลของเคมีผิวหน้า ประโยชน์จากการเพิ่มปริมาณผิวของอนุภาคนาโน ที่เห็นได้ชัดเจนคือ การนำไปใช้เร่งปฏิกิริยาเคมีและการใช้เป็นตัวกรองแบบพิเศษ



รูปที่ 2.40 การเปรียบเทียบจำนวนอะตอมผิวหน้า (สีแดง) ของวัสดุแบบก้อนใหญ่กับอนุภาคที่มีขนาดเล็กลง [82]

## 2.2.8 เหล็กออกไซด์ (Magnetic Iron Oxide)

เหล็กออกไซด์ (Magnetic Iron Oxide) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเฮมาไทท์ (Hematite) [83] เป็นออกไซด์ของโลหะที่ใช้เป็นตัวให้สีที่สำคัญในเนื้อดินและน้ำเคลือบ โดยเหล็กออกไซด์มีด้วยกันหลายประเภทโดยมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กแตกต่างกันออกไปดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ตัวอย่างชนิดของวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โรและเฟอร์ริ (อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) และค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว ( $M_s$ ) ของวัสดุ) [83]

Material	Type of magnetism	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$M_s$ (kA/m)
Chromium dioxide ( $\text{CrO}_2$ )	Ferrimagnetic	117	410
Magnetite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	Ferrimagnetic	590	414
Cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )	Ferrimagnetic	520	422
Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Ferrimagnetic	585	470
Nickel $\text{Ni}(z)$	Ferromagnetic	358	485
Cobalt $\text{Co}(x)$	Ferromagnetic	1131	1400
Iron $\text{Fe}(z)$	Ferromagnetic	770	1707

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับงานเพื่อวิจัยและเผยแพร่ทางวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่เหล็กออกไซด์ที่เป็นที่รู้จักและมีการนำมาใช้ประโยชน์ได้แก่ Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) และ Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) โดยเหล็กออกไซด์ดังกล่าวมีสมบัติทางฟิสิกส์และโครงสร้างที่คล้ายกันดังตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 สมบัติทางฟิสิกส์ของอนุภาคแม่เหล็กชนิด magnetite และ maghemite <sup>[84,85]</sup>.

	Crystal system	Cell dimensions (nm)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Color	Magnetic susceptibility ( $\text{emu}/\text{g}$ )	Curie Temperature (K)
magnetite	cubic	$a_0 = 0.839$	5.26	black	$90^{[58]} \cdot 98^{[26]}$	850
maghemite	cubic or tetragonal	$a_0 = 0.834$	4.87	reddish-brown	$76^{[58]} \cdot 81^{[26]}$	820 – 986

โดยยูนิตเซลล์ประกอบด้วยอะตอม 56 อะตอม:  $32 \text{O}^{2-}$ ,  $16 \text{Fe}^{3+}$  และ  $8 \text{Fe}^{2+}$  โดยมีสูตรโครงสร้าง  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และมีโครงสร้าง magnetite (Magnetite crystal structure) ดังรูปที่ 2.41



รูปที่ 2.41 โครงสร้างของเหล็กออกไซด์ <sup>[84]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.9 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

การสังเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ถือเป็นขั้นตอนสำคัญในการประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากสมบัติที่แตกต่างกันของอนุภาคแม่เหล็กอันเนื่องมาจากลักษณะขนาดของอนุภาค โดยวิธีการเตรียมต้องคำนึงถึงลักษณะสำคัญต่างๆของอนุภาค เช่น องค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) ขนาด (size) และรูปร่าง (shape) การเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (agglomeration) และการกระจายตัวของอนุภาค (size distribution) ของอนุภาคนาโน ดังงานวิจัยมากมายซึ่งจากการศึกษาพบว่าจะใช้วิธีการสังเคราะห์ทางเคมี (chemical synthesis) เช่นวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) วิธีเทอมอลตีคอมโพสิท (Thermal decomposition) วิธีอิมัลชัน (Emulsion method) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ดังรูปที่ 2.42A พบว่าแต่ละวิธีการสามารถสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กที่มีขนาดเล็ก < 30 นาโนเมตรได้ หรือการสังเคราะห์ให้มีขนาดอนุภาค > 100 นาโนเมตร ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 2.42B โดยศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนด้วยเทคนิค TEM ทำให้ทราบลักษณะของอนุภาคและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นได้ [85]

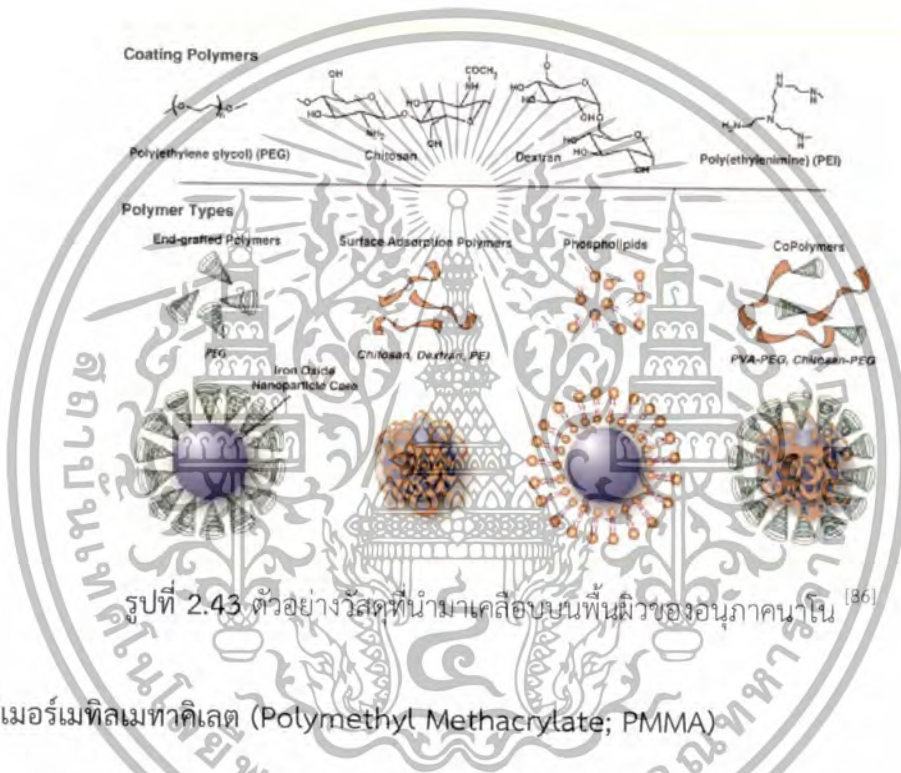


รูปที่ 2.42 วิธีการในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ และลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ได้จากภาพถ่าย TEM [85]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.10 การปรับปรุงพื้นผิวด้วยพอลิเมอร์ (Polymer Surface Modification)

มีการประยุกต์ใช้อุณหภูมิแม่เหล็กขนาดนาโนกับงานหลายด้าน โดยมีปรากฏในงานวิจัยหลายๆ ฉบับตัวอย่างเช่นในทางการแพทย์ ทางอิเล็กทรอนิกส์ และทางสิ่งแวดล้อม แต่เนื่องจากอนุภาคแม่เหล็กออกไซด์เมื่อมีขนาดเล็ก ส่งผลต่อความไวในการทำปฏิกิริยาเคมีต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งโครงสร้างในระดับนาโนเมตร และอนุภาคแม่เหล็กยังเกิด Bipolar interaction ระหว่างอนุภาคแม่เหล็กได้ ส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นจับก้อน [86] ดังนั้นจึงมีการศึกษาเพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้ โดยทำการยึดติดอนุภาคแม่เหล็กด้วยสารต่างๆ เพื่อช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ยกตัวอย่างเช่นการปกป้องผิวหน้าของโครงสร้างด้วยสารประกอบซิลิเกต หรือพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 2.43

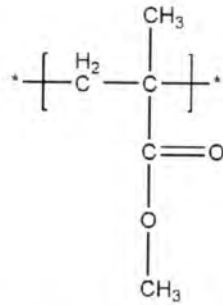


รูปที่ 2.43 ตัวอย่างวัสดุที่นำมาเคลือบบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน [86]

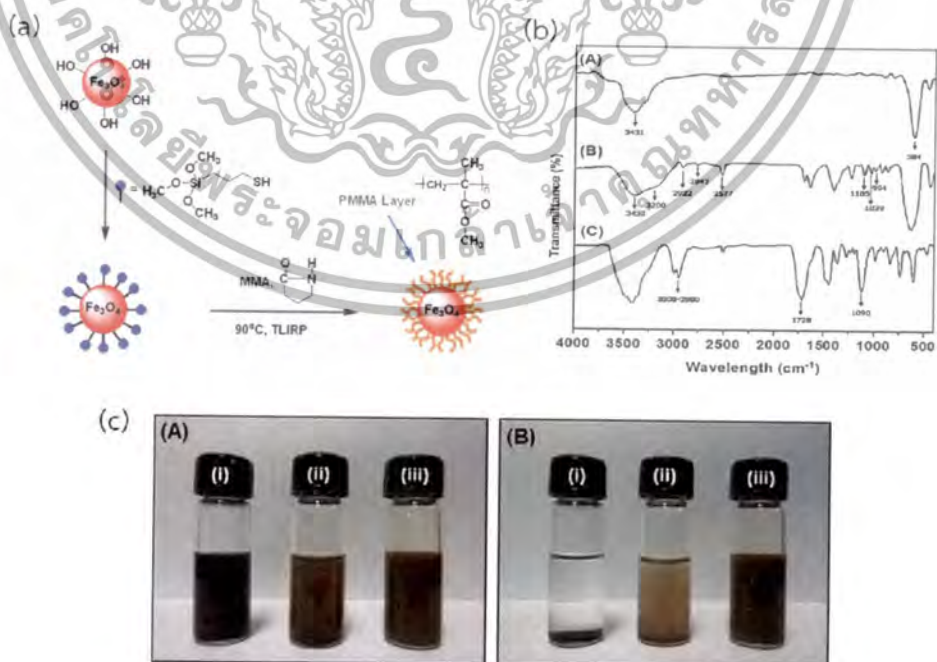
### พอลิเมอร์เมทิลเมทาครีเลต (Polymethyl Methacrylate; PMMA)

พอลิเมทิลเมทาครีเลต (Poly(Methyl Methacrylate); PMMA) หรือที่นิยมเรียกกันโดยทั่วไปว่าอะคริลิก (Acrylic) จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่สามารถเตรียมได้จากเมทิลเมทาครีเลตมอนอเมอร์ (Methyl methacrylate : MMA) ด้วยการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ฟรีแรดิคัล (Free radical chain polymerization) พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นอสัณฐาน (Amorphous) จึงทำให้มีความโปร่งใสคล้ายแก้ว และมีสมบัติแข็งแต่เปราะ อะคริลิกมีชื่อผลิตภัณฑ์ทางการค้าซึ่งรู้จักกันดีในชื่อของเพลกซิกลาส (Plexiglas) หรือลูซิท์ (Lucite) มีสมบัติความโปร่งใส ไม่มีสี ไม่ยืดหยุ่น ความหนาแน่นต่ำ สามารถให้แสงส่องผ่านได้ถึง 92% ขึ้นรูปได้ง่าย และสามารถย่อยสลายได้ง่าย ส่วนสมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้าดีปานกลางจึงถูกนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องใช้ไฟฟ้า และส่วนประกอบรถยนต์ เช่น ไฟเลี้ยวไฟท้าย กระจกรถยนต์ หน้าปัดเข็มไมล์ ประโยชน์การใช้งานอื่นๆ เช่น ป้ายโฆษณา แวนตาเลนส์ ใช้ทำกระจกแทนแก้ว หลังคาโปร่งแสง ก๊อก

น้ำ เครื่องสุขภัณฑ์ เครื่องประดับ เป็นต้น [87] โดยมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.44 ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

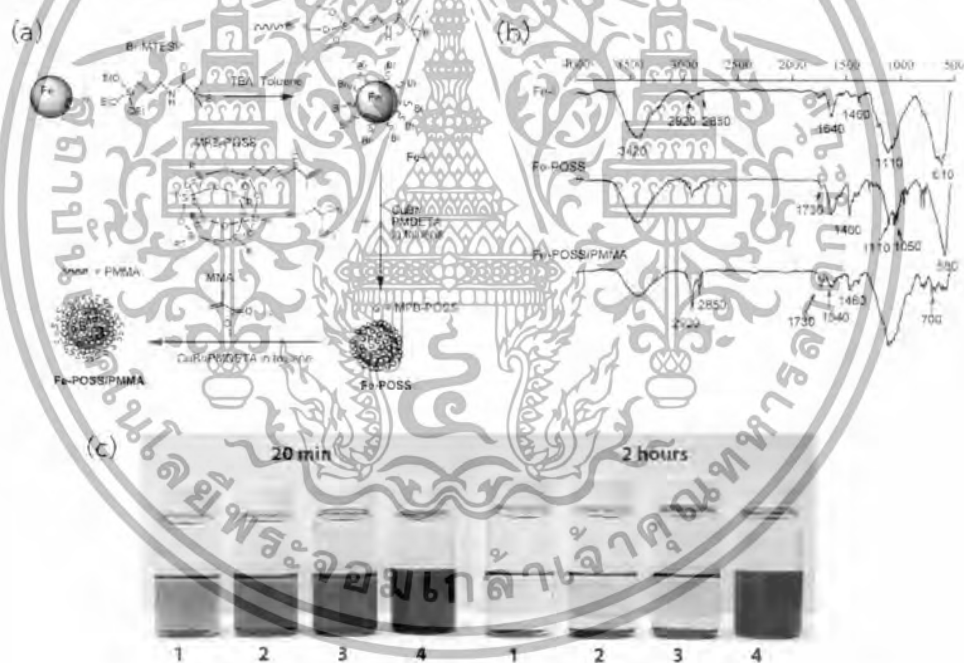
รูปที่ 2.44 โครงสร้างโพลิเมอร์ PMMA <sup>[87]</sup>

สำหรับการนำ PMMA มาเคลือบบนพื้นผิวของอนุภาคเหล็กนาโนนั้นมีหลายงานวิจัยได้ทำการศึกษาพบว่าช่วยให้เกิดเสถียรภาพของอนุภาค (Steric stabilization) และเป็นการป้องกันการเกิดปฏิกิริยารบกวนบนพื้นผิวตัวอย่างงานวิจัยของ Long Giang Bach และคณะ [88] โดยอนุภาคเหล็กนาโนได้ถูกเตรียมผิวด้วยสารคู่ควบประเภทเมทาคริลอキシโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลนเพื่อทำการศึกษาระยะห่างระหว่างผิวอนุภาคนาโนและพอลิเมทิลเมทาคริเลตโดยมีแผนภาพการเตรียมดังรูปที่ 2.45a ทำการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค FT-IR (รูปที่ 2.45b) พบ Fe-O ที่ตำแหน่ง  $\sim 584 \text{ cm}^{-1}$  และพบ C=O เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเคลือบผิวด้วย PMMA ที่ตำแหน่ง  $1728 \text{ cm}^{-1}$  หลังจากนั้นทำการเปรียบเทียบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคดังรูป 2.45c โดย (A) ก่อนตั้งทิ้งไว้ และ (B) หลังตั้งทิ้งไว้ 5 ชั่วโมง โดยพบว่าอนุภาคแม่เหล็กเริ่มต้นและอนุภาคเหล็กนาโนได้ที่ถูกเตรียมผิวด้วยสารคู่ควบประเภทเมทาคริลอキシโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน เกิดการรวมตัวเป็นตะกอนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่อนุภาคที่เคลือบด้วย PMMA (B; iii) ไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค



รูปที่ 2.45 (a) แผนภาพการสังเคราะห์และผล FT-IR ที่ได้ของอนุภาคแม่เหล็กก่อนเคลือบ, (b) อนุภาคเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อการศึกษานาน เมื่ออนุภาคเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษาแม่เหล็กที่เคลือบด้วยซิลิกา และ (c) ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค <sup>[88]</sup> ไม่ว่าจะวิธีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

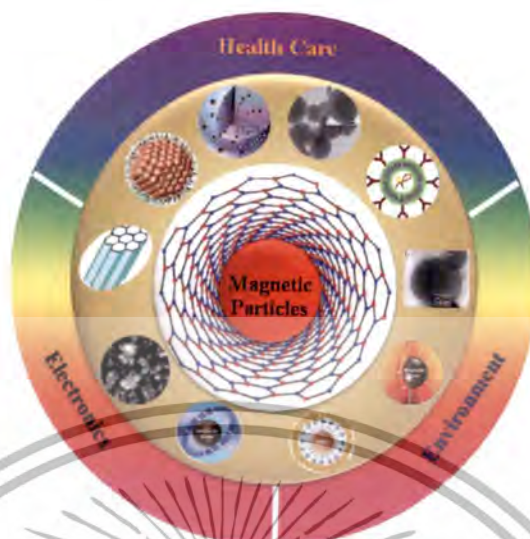
ต่อมาในปี ค.ศ. 2012 Hongyan Gu และคณะ [89] ได้ทำการเตรียมอนุภาคเหล็กขนาดนาโน/พอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตคอมโพสิต โดยอนุภาคเหล็กนาโนถูกเตรียมด้วยสาร (3-amino-propyl)triethoxysilane และ Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) เพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างผิวของอนุภาคแม่เหล็กกับพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลต โดยมีแผนภาพการเตรียมดังรูปที่ 2.46a หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค FT-IR รูปที่ 2.46b พบ Fe-O ที่ตำแหน่ง 580-600  $\text{cm}^{-1}$  และพบ C=O เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเคลือบผิวด้วย PMMA ที่ตำแหน่ง 1728  $\text{cm}^{-1}$  หลังจากนั้นทำการเปรียบเทียบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคดังรูป 2.46b ที่เวลา 20 นาทีและ 2 ชั่วโมงของอนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโนทั้งสี่แบบที่ถูกเตรียมด้วย (3-amino-propyl)triethoxysilane (2) อนุภาคเหล็กนาโนถูกเตรียมด้วยสารคู่ควบประเภท (3-amino-propyl)triethoxysilane และ Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) (3) และอนุภาคที่ถูกเตรียมด้วยสารคู่ควบและยึดเกาะผิวของอนุภาคแม่เหล็กกับพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลต (4) โดยผลการทดลองบ่งชี้ว่าอนุภาคที่เคลือบด้วย PMMA 2.46c (4) ไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคเมื่อตั้งทิ้งไว้ที่เวลา 20 นาทีและ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 2.46 (a) แผนภาพการสังเคราะห์, (b) ผล FT-IR ที่ได้ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยสารต่างๆ และ (c) แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคแม่เหล็กทั้ง 4 ชนิด [89]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

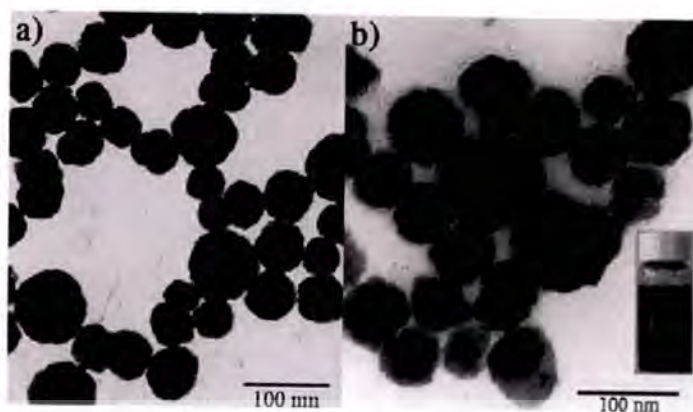
### 2.2.11 การประยุกต์ใช้ออนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโนทางสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.47 การประยุกต์ใช้ออนุภาคนาโน<sup>[84]</sup>

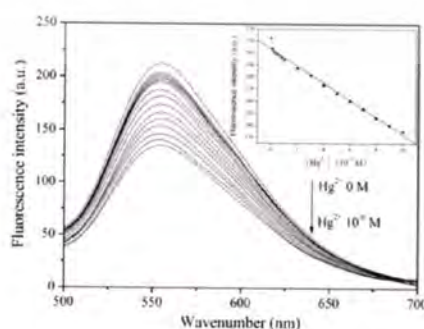
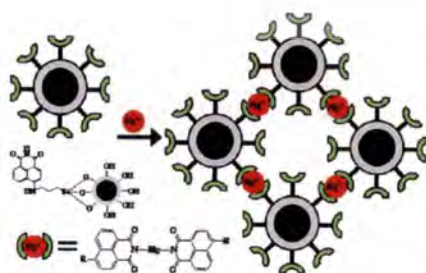
การประยุกต์ใช้ออนุภาคแม่เหล็กสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ทั้งทางการแพทย์มีการนำ ออนุภาคแม่เหล็กมาใช้เป็นสื่อนำยาคือควบคุมการนำส่งยา (Drug delivery) การบำบัดรักษามะเร็งด้วยความร้อน (Magnetic hyperthermia) และช่วยเพิ่มความคมชัดในการถ่ายภาพ MRI (Magnetic Resonance imaging) สำหรับทางอิเล็กทรอนิกส์มีการนำอนุภาคแม่เหล็กมาใช้เป็นกลางบันทึก ข้อมูลในอุปกรณ์บันทึกข้อมูลเชิงแม่เหล็ก (Magnetic Recording Media) และทางสิ่งแวดล้อม มีการ นำอนุภาคแม่เหล็กมาผลิตเป็น 1. วัสดุดูดซับโลหะหนัก (Cation absorption) 2. ใช้เป็นตัวติดตาม ศึกษาการชะล้างของดิน (Magnetic Tracer) 3. ใช้เป็นวัสดุตรวจวัดโลหะหนัก (Magnetic sensor) เป็นต้น แต่เนื่องจากในงานวิจัยนี้ สนใจศึกษาด้านสิ่งแวดล้อมซึ่งมีงานวิจัยหลายๆงานวิจัยได้ ทำการศึกษาสำหรับการประยุกต์ใช้ออนุภาคแม่เหล็กขนาดนาโนเพื่อนำมาผลิตเป็นวัสดุดูดซับโลหะ หนัก เช่น งานวิจัยของ Fengwei Zhang และคณะ[90] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กให้มีหมู่ เอมีน ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ ) หลังจากนั้นทำการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ polyethyleneimine ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEI}$ ) และทำการต่อ EDTA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$ ) โดยพบว่าอนุภาคมีการเกาะกันเป็นกลุ่ม มีลักษณะเป็นทางกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 60-80 นาโนเมตร โดยพิสูจน์ได้จากการตรวจสอบด้วยเครื่อง TEM ดังแสดง ในรูปที่ 2.48 และทำการตรวจสอบประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักพบว่า  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-EDTA}$  มีความสามารถในการดูดซับตะกั่วสูงกว่า  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEI}$  และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$  ในสารละลายน้ำ pH 5.05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.48 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ PEI จากภาพถ่าย TEM<sup>[90]</sup>

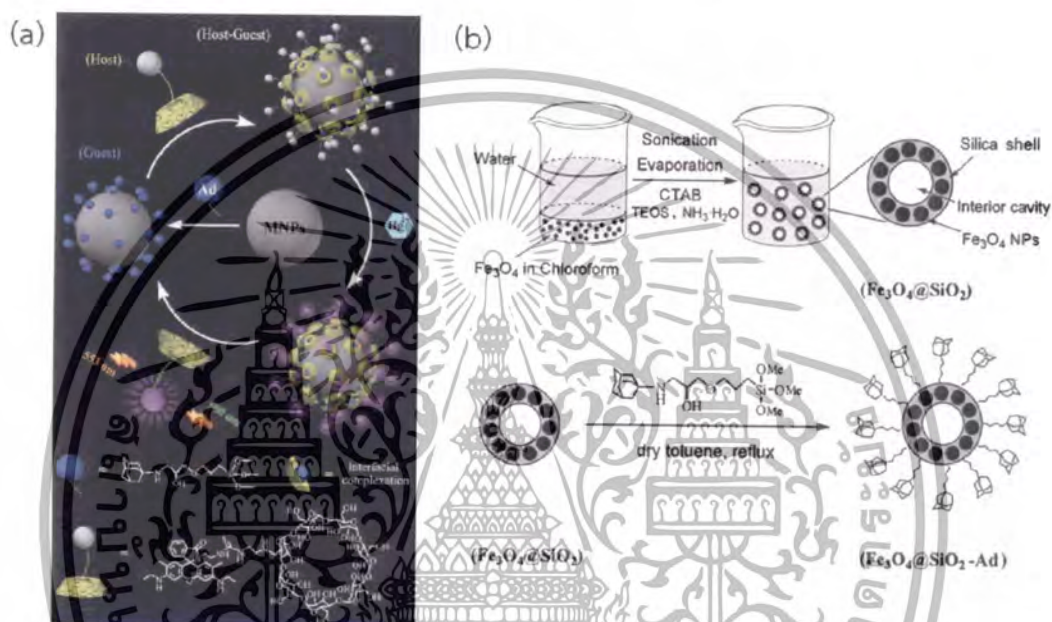
สำหรับการประยุกต์ใช้อุณหภูมิแม่เหล็กขนาดนาโนเพื่อนำมาผลิตเป็นวัสดุในการเป็นชุดเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนัก ได้มีการนำสารฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์มาทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของอนุภาคแม่เหล็กเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนปรอท โดยมีงานวิจัยหลายๆ งานวิจัยได้ทำการศึกษาดูอย่างเช่น ในปี ค.ศ. 2011 Xiaohong Peng และคณะ [91] สังเคราะห์ฟลูออเรสเซนต์ Rhodamine-Si และนำมาตรึงบนพื้นผิวของอนุภาคแม่เหล็กที่มีการเคลือบด้วยซิลิกาไดออกไซด์ (Rho-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) หลังจากนั้นทำการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD, FT-IR , ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM, ตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM และตรวจสอบสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปเมื่อมีไอออน โดยพบว่า Rho-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอทเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุล Rhodamine-Si ซึ่งค่าการฟลูออเรสเซนต์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทต่อมาในปี Baocun Zhu และคณะ [92] ได้นำเอา Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> มาใช้เช่นเดียวกัน โดยมาทำปฏิกิริยากับ 1,8-naphthalimide โดยพบว่ามีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท และค่าการฟลูออเรสเซนต์ลดลงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2.49 ปริมาณแม่เหล็กที่ใช้ทดสอบในแต่ละครั้งเท่ากับ 22.5 mg/L และมีค่า detection limit ของ MFNPs ในการตรวจวัดไอออนปรอทเท่ากับ 3.4 nM



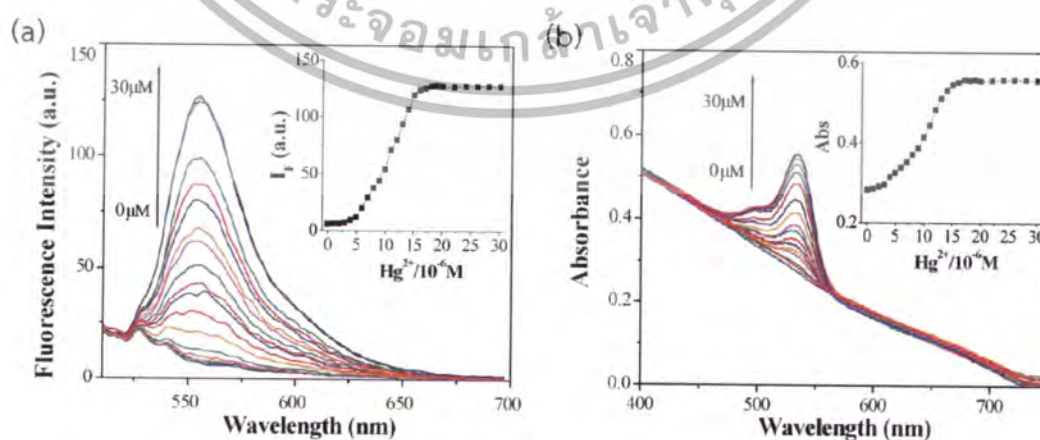
รูปที่ 2.49 การจับไอออนปรอทของ MFNPs และค่าการฟลูออเรสเซนต์ลดลงเป็นสัดส่วนโดยตรง

กับปริมาณไอออนปรอท<sup>[92]</sup>  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่เพื่อวัตถุประสงค์ทางการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปี ค.ศ. 2013 ได้มีงานวิจัยของ Wei Wang และคณะ [93] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กด้วยเทคนิค Sol-Gel ได้เป็นโครงสร้างของ  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  ดังรูปที่ 2.50 จากนั้นทำการติดสารฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ โดยออกแบบใช้ฟลูออโรฟอร์ชนิด TSRh6G-b-cyclodextrin โดยทำให้เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวอนุภาคแม่เหล็กได้เป็นสารชื่อว่า " $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ad}$ " จากนั้นทำการศึกษาสมบัติการฟลูออเรสเซนต์และการดูดกลืนแสง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอทในสารละลายบัฟเฟอร์ โดยค่าการฟลูออเรสเซนต์และการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอทตั้งรูปที่ 2.51



รูปที่ 2.50 (a) แผนภาพจำลองโครงสร้างของเซนเซอร์กลไกการดักจับไอออนโลหะ (b) การสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กที่มีการติดสารเรืองแสงสำหรับตรวจวัดไอออน [93]

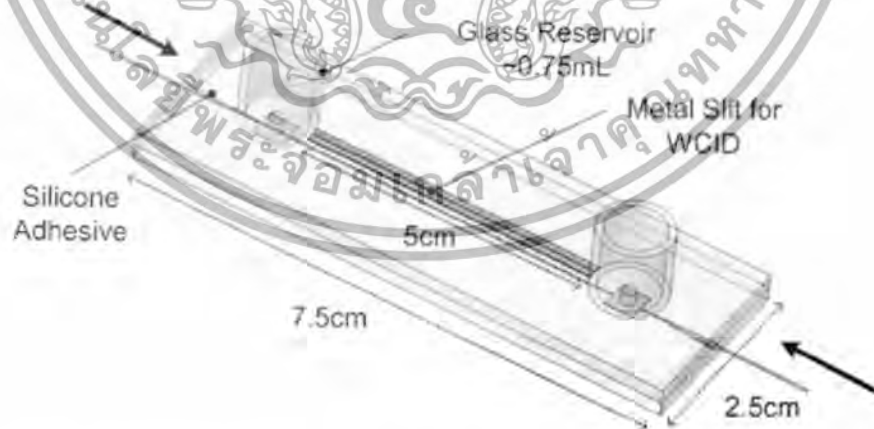


รูปที่ 2.51 (a) กราฟการฟลูออเรสเซนต์ และ (b) การดูดกลืนแสงอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบสารเรืองแสงในสถานะเมื่อมีไอออนปรอท [93]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 ระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic system)

ระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic system) เป็นเทคโนโลยีที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ที่อ่อนไหวด้วยสารฟลูออเรสเซนต์สามารถวิเคราะห์ทั้งปริมาณและคุณภาพ [94] โดยการนำสารฟลูออเรสเซนต์มาตรวจวิเคราะห์เบื้องต้นนอกห้องปฏิบัติการได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากใช้ปริมาณสารตัวอย่างในการตรวจวิเคราะห์หรือสารที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในปริมาณต่ำระยะเวลาในการตรวจวิเคราะห์สั้นด้วยเครื่องมือที่รวดเร็ว พกพาง่าย และมีขนาดเล็ก ดังนั้นแนวโน้มการวิจัย และพัฒนาเครื่องมือวิเคราะห์ที่มีขนาดย่อส่วนจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจของนักวิจัยทั่วโลก เทคโนโลยีหนึ่งที่มีความสนใจและสามารถนำมาใช้สร้างเครื่องมือดังกล่าวก็คือ โดยการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาสร้างอุปกรณ์ที่ประกอบด้วยท่อมีขนาดระดับไมโครเมตรที่สามารถเก็บของเหลวปริมาณน้อยมากในระดับไมโครลิตรหรือนาโนลิตร เรียกว่าระบบของไหลจุลภาคหรือไมโครฟลูอิดิก (Microfluidics) ท่อดังกล่าวมีขนาดตั้งแต่มิลลิเมตรไปจนถึงไมโครเมตร ระบบไมโครฟลูอิดิกจึงเป็นการย่อส่วนของระบบของไหลตามท่อโดยมีเทคนิคในการจัดการกับน้อยของเหลวปริมาณมากเป็นกุญแจสำคัญ ระบบของไหลจุลภาคไม่เป็นเพียงแค่การย่อส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ให้เล็กลงเท่านั้นแต่ต้องการการออกแบบที่แตกต่างออกไป ซึ่งเรียกว่า ผลจากการย่อส่วน (Scaling Effect) ในโลกของไมโครฟลูอิดิกของเหลวจะไหลในลักษณะเป็นชั้น (Laminar flow) ไม่ผสมกัน แรงตึงผิว (Surface Tension) ของเหลวจะมีผลเป็นอย่างมาก ดังนั้นปรากฏการณ์ที่ไม่มีในระบบปกติจะแสดงให้เห็นในระบบของไหลจุลภาค ในบางครั้งจึงมีการกำหนดความหมายของระบบของไหลจุลภาคให้กว้างครอบคลุมปรากฏการณ์ดังกล่าวซึ่งไม่เป็นเพียงแต่ระบบย่อส่วนเท่านั้น



รูปที่ 2.52 ตัวอย่างการออกแบบห้องปฏิบัติการบนชิป (Lab-on-a-Chip) ที่สร้างด้วยเทคโนโลยีระบบของไหลจุลภาค<sup>[95]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.1 หลักการทางฟิสิกส์ของระบบของไหลจุลภาค [96]

หลักการทางฟิสิกส์ของระบบของไหลจุลภาคนั้นมีเหมือนกับระบบของไหลปกติเพียงแต่ปรากฏการณ์ที่มีผลนั้นแตกต่างกันเนื่องจากการย่อส่วน (Surface tension) ที่ชัดเจนได้แก่ การกระจายความร้อน (Thermal diffusion) ในระบบของไหลจุลภาคเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ลักษณะการไหลก็จะเป็นแบบชั้นไม่ผสมกัน (Laminar flow) มีผลมากจนเกิดปรากฏการณ์การไหลด้วยแรงตึงผิวไปตามท่อ (Capillary phenomena) ข้อแตกต่างของระบบของไหลจุลภาคนี้ทำให้สามารถสร้างอุปกรณ์ที่ไม่เคยมีมาก่อน

ในท่อระดับไมโครเมตรนั้น ของเหลวจะไหลแบบชั้นเนื่องจากค่า Reynolds Number เท่ากับอัตราส่วนระหว่างแรงเฉื่อย (Inertial Force) กับแรงหนืด (Viscosity) ของของไหลนั้นต่ำกว่า 1,500 – 2,000 ทำให้ลักษณะการไหลไม่เกิดการกวน (Turbulence)

การย่อส่วนไม่เพียงแต่ลดขนาดของท่อเท่านั้นแต่ยังมีอุปสรรคที่ท้าทายรอการแก้ได้แก่ ปัญหาความไม่บริสุทธิ์ของสาร (Impurities) และ ปัญหาเกี่ยวกับฟองอากาศ (Gas bubble) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อนำระบบของไหลจุลภาคไปใช้เป็นเครื่องมือภาคสนาม ต้องมีการนำของเหลวต่างๆ เข้าและออกจากระบบ การออกแบบระบบเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวจึงมีความจำเป็นต้องมีเทคนิคการกรองเพื่อแก้ปัญหาเพราะแม้แต่อนุภาคขนาดปกติและฟองอากาศเพียงฟองเดียวอาจทำให้ระบบทั้งระบบไม่ทำงานตามที่ต้องการ

ปัญหาท้าทายอีกอย่างหนึ่งคือ การลดปริมาตรของสารตัวอย่างซึ่งเป็นผลดีในแง่ของการลดสารเคมีในการทำปฏิกิริยา (reagent) แต่หมายถึงการลดลงของสัญญาณการตรวจจับอีกด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นที่ต้องมีการย้อมสี, การติดฉลาก (labeling), การตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพ หรือมีเทคนิคการเตรียมความเข้มข้นของสาร อย่างไรก็ตามในบางกรณีที่มีความเข้มข้นของโมเลกุลเป้าหมายในสารตัวอย่างไม่เพียงพอเมื่อปริมาตรลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีเทคนิคการแยก (separation) เพื่อที่จะสามารถใช้สารตัวอย่างได้ทั้งหมด

### 2.3.2 วัสดุที่ใช้ในระบบของไหลจุลภาค

ระบบของไหลจุลภาคสามารถสร้างขึ้นด้วยเทคนิคเดียวกันกับการสร้างวงจรรวมไอซี ดังนั้นซิลิคอน (Silicon) จึงเป็นวัสดุแรกๆ ที่มีการนำมาใช้ แต่ต้องมีการศึกษาเรื่องปฏิสัมพันธ์ของพื้นผิว (Surface Interaction) เป็นสำคัญ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันวัสดุประเภทแก้วและพอลิเมอร์ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางแทนที่ซิลิคอนเนื่องจากราคาที่ถูกลงกว่า แนวโน้มการใช้พอลิเมอร์มาทดแทนแก้วซึ่งมีคุณสมบัติทางแสงที่ดีกว่าก็กำลังเป็นที่นิยมนำมาใช้ได้แก่ PMMA (Polymethyl-methacrylate) หรือที่เรียกว่า Plexiglas หรือ Perspex และ Acrylic, PC (Polycarbonate), PSU (Polycarbonate), PP (Polypropylene) และ PDMS (Polydimethyl-siloxane) ปกติแล้ว PMMA PC และ PSU เป็นวัสดุที่ใช้ในขบวนการสร้างแบบ โครงสร้างที่มีความหนาแน่นมากเป็นพิเศษ (LIGA Process) PDMS เป็น Elastomer ชนิดหนึ่งที่เหมาะสำหรับการสร้างแบบหล่อรูปถึงแม้ว่าจะมีปัญหาเกี่ยวกับการหดตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาดูเท่านั้น เมื่อนำมาใช้เพื่อประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

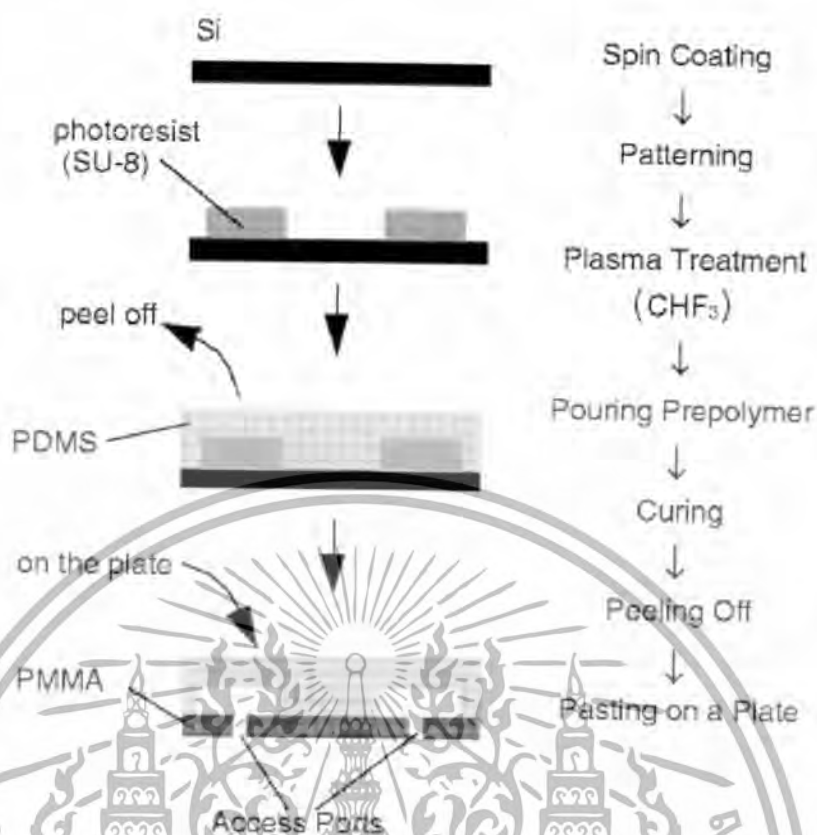
วัสดุอื่นๆ ที่ใช้ในระบบของไหลจุลภาคได้แก่ โลหะ เช่น ทองคำ เงิน แพลทินัม ฯลฯ นำมาใช้ในการสร้างขั้วไฟฟ้าหรือเป็นองค์ประกอบของส่วนตรวจวัด วัสดุประเภท Active Material สามารถนำมาใช้สร้างแอคทูเอเตอร์ต่างๆ เช่น ไมโครปั๊มหรือไมโครวาล์วก็สามารถสร้างขึ้นด้วยวัสดุประเภทเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบยืดหดเมื่อให้กระแสไฟฟ้าแก่วัสดุ วัสดุอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจในการสร้างโครงสร้างที่เคลื่อนที่ได้ เช่น Diaphragm ของไมโครปั๊มหรือไมโครวาล์ว เรียกว่า Shape Memory Alloy หรือ SMA ซึ่งเป็นวัสดุที่สามารถจดจำรูปร่างเดิมของมัน เมื่อให้ความร้อนโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนแปลงไป เกิดการเปลี่ยนรูปร่าง แต่เมื่ออุณหภูมิลดลง มันจะกลับสู่สภาพรูปร่างเดิมอีกครั้ง

### 2.3.3 การสร้างระบบของไหลจุลภาค

กระบวนการสร้างส่วนต่างๆ ในระบบของไหลจุลภาคนั้นอาศัยเทคนิคในการสร้างวงจรรีเอกทรอนิกส์ซึ่งใช้ซิลิคอนเป็นหลัก เรียกว่า Silicon micro fabrication โดยมีขั้นตอนการสร้างลวดลายด้วยการฉายแสง (Photolithography) เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่ทำให้เกิดลวดลายตามที่ต้องการออกมาแล้ว และที่นิยมมากในปัจจุบันคือกระบวนการสร้างด้วยวัสดุประเภทพอลิเมอร์ที่ต้องอาศัยการหล่อแบบขึ้นรูป (Molding) ทำให้ได้ต้นแบบที่มีราคาถูกกว่าและง่ายกว่าในการสร้าง

กระบวนการสร้างอีกแบบที่ใช้ในกระบวนการสร้างโครงสร้างที่มีความหนาและมีความสูงมาก เรียกว่า LIGA ที่มาจากภาษาเยอรมันที่แปลว่า Lithography Electroplating และ Molding อาศัยการใช้แสงที่มีกำลังสูง เช่น รังสีเอ็กซ์ มาสร้างต้นแบบที่มีลวดลายและมีผนังโครงสร้างที่เรียบและตั้งฉากกับแผ่นฐานรอง หลังจากนั้นจึงนำแม่แบบนี้ไปหล่อขึ้นรูปด้วยการเคลือบด้วยไฟฟ้า แล้วจึงถอดแบบนำไปใช้เป็นแม่แบบในการหล่อขึ้นรูปต่อไป การสร้างร่องที่มีผนังที่เรียบและตั้งฉากนั้นสามารถสร้างขึ้นด้วยกระบวนการอีกแบบหนึ่งซึ่งเรียกว่า การกัดแบบลึก (Deep Reactive Ion Etching หรือ DRIE) อาศัยการกัดด้วยการปะทะของประจุและทำปฏิกิริยาเคมีบริเวณผิว นอกจากนี้ยังมีกระบวนการสร้างเชิงปริมาณ (Mass Production) โดยใช้การฉีดขึ้นรูปแบบละเอียด (microinjection molding) ซึ่งอาศัยการฉีดพลาสติกที่หลอมเหลวเข้าไปในแม่แบบประกบด้วยแรงดันสูง หลังจากนั้นจึงทำให้เย็นลงและแข็งตัว จึงถอดออกจากแบบและประกบเป็นชิปที่สมบูรณ์ และเทคนิคกระบวนการที่นิยมมากที่สุดในปัจจุบันคือ ขบวนการ Soft Lithography เป็นขบวนการหล่อขึ้นรูปด้วย PDMS พอลิเมอร์บนแม่แบบ (Master) ที่ทำจากซิลิคอนเวเฟอร์ หรือการกำหนดลวดลายด้วยการพิมพ์ (Stamping) ด้วยแม่แบบที่ทำจาก PDMS พอลิเมอร์ ขบวนการ Soft Lithography มีหลายเทคนิคคือ การหล่อขึ้นรูปแบบเท, การหล่อขึ้นรูปแบบใช้แรงดึงดูตามท่อ (Capillary Micro-molding), การถ่ายลวดลายแบบพิมพ์สัมผัส (Micro-contact Printing) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.53 กระบวนการสร้างระบบของไหลจุลภาค (PDMS microchip) [97]

### 2.3.4 ข้อดีของระบบของไหลจุลภาค

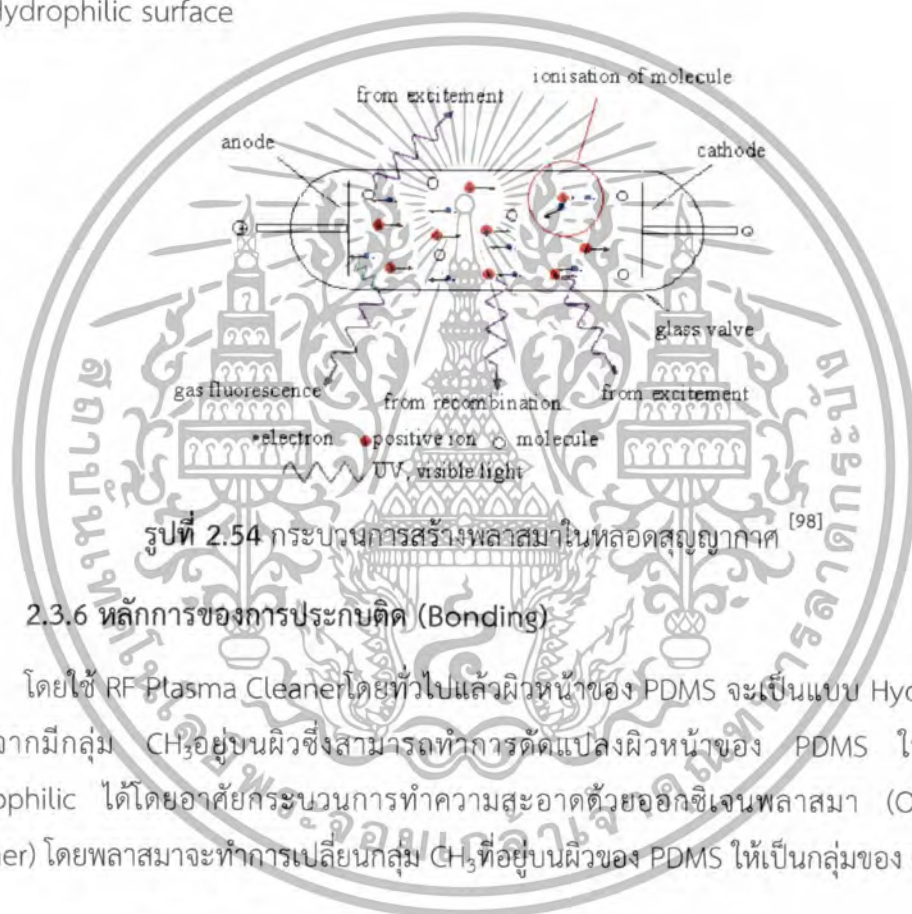
ขนาดเล็กของระบบช่วยให้สามารถพกพาไปติดตั้งหรือทำการทดลองได้

- ราคาถูกเมื่อผลิตจำนวนมากเพราะอาศัยการผลิตแบบ Batch Fabrication คล้ายการสร้างไมโครอิเล็กทรอนิกส์
- ใช้พลังงานน้อยเนื่องจากมีขนาดเล็ก
- ประหยัดสารเคมี (Reagent) ที่มีราคาแพงและลดค่าใช้จ่าย
- ประสิทธิภาพสูงกว่าเนื่องจากลดการปนเปื้อนและความผิดพลาดของผู้ปฏิบัติงาน
- สามารถใช้ในงานที่ต้องการตรวจซ้ำเป็นจำนวนมาก (High Throughput) โดยอาศัยการสร้างระบบแบบขนาน (Parallel Processing)
- ลดขั้นตอนการทำงาน เช่น ขั้นตอนการเตรียมสารซึ่งสามารถทำได้บนชิปเพิ่มความปลอดภัยในการทำงานเนื่องจากใช้สารอันตรายน้อยลง
- มีโอกาสที่จะนำไปทำเป็นระบบอัตโนมัติได้สูงสามารถลดขั้นตอนที่ต้องเกี่ยวข้องกับมนุษย์ มีศักยภาพที่จะเป็น real-time analysis ที่สามารถควบคุมได้จากระยะไกล (remote sensing)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.5 หลักการทำงานของ RF Plasma Cleaner [98]

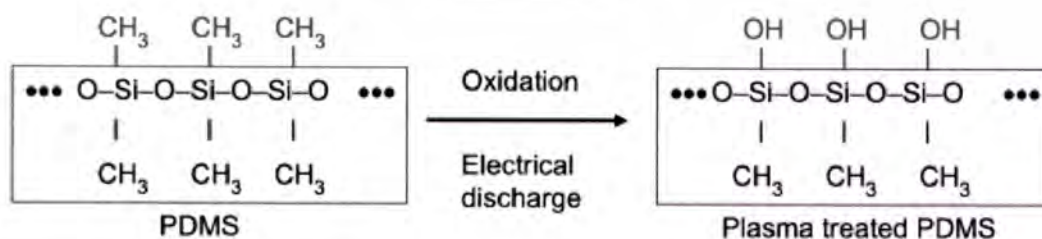
จากรูปที่ 2.54 เมื่อก๊าซภายในหลอดสูญญากาศถูกกระตุ้นภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า ความถี่สูงอิเล็กตรอนจะหลุดออกจากขั้วแคโทด (Cathode) และถูกเร่งไปยังขั้วแอโนด (Anode) ขณะนั้นอิเล็กตรอนก็จะชนกับโมเลกุลของก๊าซทำให้ก๊าซเกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกส่วนอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกระตุ้นจะเข้าไปชนขั้วแอโนดทำให้เกิดการคายประจุ (Discharge) ออกมาเป็นแก๊สที่มีประจุหรือพลาสมา (Plasma) ซึ่งจะทำอันตรกิริยา (Interaction) กับพื้นผิวของชิ้นงาน ส่งผลให้สิ่งปนเปื้อนจากสารอินทรีย์จะถูกกำจัดออกไปโดยพลาสมาพลังงานสูงและทำให้พื้นผิวถูกปรับเปลี่ยนสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมี (Surface Modification) จาก Hydrophobic Surface เป็น Hydrophilic surface



รูปที่ 2.54 กระบวนการสร้างพลาสมาในหลอดสูญญากาศ [98]

### 2.3.6 หลักการของการประกบติด (Bonding)

โดยใช้ RF Plasma Cleaner โดยทั่วไปแล้วผิวหน้าของ PDMS จะเป็นแบบ Hydrophobic เนื่องจากมีกลุ่ม  $\text{CH}_3$  อยู่บนผิวซึ่งสามารถทำการดัดแปลงผิวหน้าของ PDMS ให้เป็นแบบ Hydrophilic ได้โดยอาศัยกระบวนการทำความสะอาดด้วยออกซิเจนพลาสมา ( $\text{O}_2$  Plasma Cleaner) โดยพลาสมาจะทำการเปลี่ยนกลุ่ม  $\text{CH}_3$  ที่อยู่บนผิวของ PDMS ให้เป็นกลุ่มของ  $\text{OH}$  ทำให้



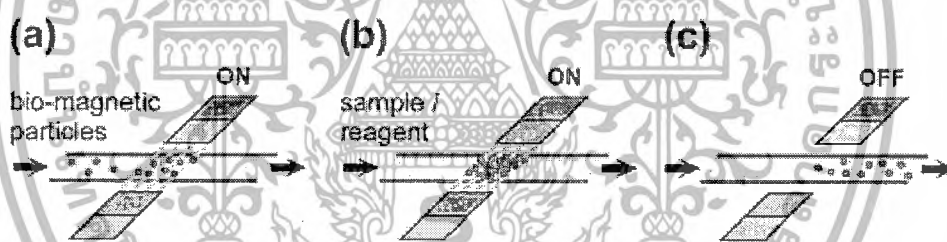
รูปที่ 2.55 กระบวนการดัดแปลงผิวหน้าของ PDMS (Surface modification) ด้วยออกซิเจนพลาสมา [99]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งมอบไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.7 การประยุกต์ใช้ระบบของไหลจุลภาค

การประยุกต์ใช้ระบบของไหลจุลภาค (microfluidic system) โดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับการจัดการองค์ประกอบต่างๆ เช่น ปั๊ม วาล์ว ตัวกรอง และการผสมสาร เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์การแยกและการตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การตรวจวัดการแยกทางไฟฟ้า ทางโครมาโตกราฟี การวัดการเรืองแสง และการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น ระบบของไหลจุลภาคมีการนำไปใช้ประโยชน์ในหลายด้านโดยเฉพาะทางชีวภาพ รวมถึงการแยกลำดับดีเอ็นเอ การเพิ่มปริมาณดีเอ็นเอด้วยปฏิกิริยาลูกโซ่พอลิเมอเรส (PCR) การตรวจวัดกรดอะมิโน เปปไทด์ รวมถึงโปรตีน การวิเคราะห์ทางเทคนิค immunoassays และวิธีตรวจสอบทางภูมิคุ้มกัน เป็นต้น [100]

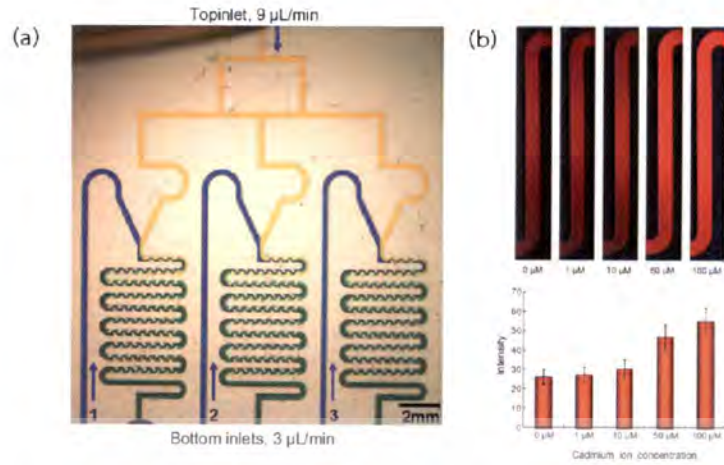
ปัจจุบันมีงานวิจัยหลายงานที่สนใจการนำแม่เหล็กมาใช้ร่วมกับระบบของไหลจุลภาค โดยสามารถควบคุมวัสดุที่อยู่ภายในช่องระบบของไหลจุลภาคด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก ซึ่งวัสดุภายในที่นำมาใช้จะต้องมีสภาพที่มีความเป็นแม่เหล็ก โดยตัวอย่างการนำไปใช้ได้แก่ การทำเป็นปั๊ม (Pumps) ทำเป็นอุปกรณ์ผสมสาร (Mixing) ทำเป็นวาล์วและสวิตช์เปิดปิด (Valves and Switches) ใช้เป็นตัวดักและขนส่งสาร (trapping and transporting) ใช้แยกสาร (Sorting and Separation) เป็นต้น [101] โดยมีลักษณะดังรูปที่ 2.56 ซึ่งอนุภาคแม่เหล็กถูกควบคุมด้วยสนามแม่เหล็กและเคลื่อนที่ได้เมื่อเอาสนามแม่เหล็กออก



รูปที่ 2.56 (a) การไหลของอนุภาคแม่เหล็กในช่องของระบบของไหล, (b) ลักษณะการตรึงอนุภาคแม่เหล็กที่จุดใดจุดหนึ่ง และ (c) เมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอก [101]

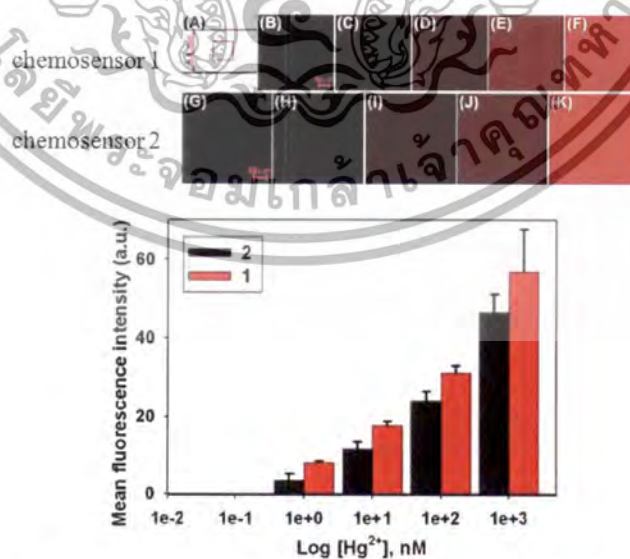
นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้ระบบของไหลจุลภาคกับฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ เพื่อนำมาผลิตเป็นชุดตรวจวัดไอออนโลหะ ซึ่งจากการศึกษาพบว่า มีหลายงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาค้นคว้า เช่น ในปี ค.ศ. 2009 Songzi Kou และคณะ [102] ได้นำโมเลกุลเซนเซอร์ตรวจวัดโลหะหนักสามชนิด คือ แคดเมียมเซนเซอร์ พรอทเซนเซอร์ และตะกั่วเซนเซอร์ มาทดสอบการตรวจวัดไอออนโลหะต่างๆ ในระบบของไหลจุลภาค (microfluidic chip) มีรูปแบบดังรูปที่ 2.57a ซึ่งการตรวจสอบสมบัติทางแสงที่จากการถ่ายภาพการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์เปลี่ยนไปเมื่อมีไอออนที่จำเพาะเจาะจง โดยเทียบความเข้มแสงที่เปลี่ยนไป ผลการทดลองพบว่าโมเลกุลเซนเซอร์ตรวจวัดโลหะหนักสามชนิด สามารถตรวจวัดไอออนโลหะจากภาพการเรืองแสงได้และเมื่อไอออนโลหะเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มแสงเพิ่มขึ้นด้วย แสดงดังรูปที่ 2.57b

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.57 (a) ภาพถ่ายของ Microfluidic Chip และ (b) ภาพแสดงการฟลูออเรสเซนซ์ของแคดเมียมเซนเซอร์ ( $\text{Cd}^{2+}$  Sensor) ที่ความเข้มข้นของไอออนแคดเมียมต่างๆ [102]

และในค.ศ. 2011 Ha Na Kim และคณะ [103] ได้มีการประยุกต์นำโมเลกุลเซนเซอร์ตรวจวัดไอออนปรอทสองชนิด มาทดสอบการตรวจวัดไอออนในระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic Chip) ตรวจสอบสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปเมื่อมีไอออนที่จำเพาะเจาะจง อาศัยการถ่ายภาพการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ โดยใช้ความเข้มข้นของโมเลกุลเซนเซอร์เท่ากับ  $10 \mu\text{M}$  และความเข้มข้นของไอออนปรอทที่ 1, 10, 100 และ  $1000 \text{ nM}$  ในน้ำ พบว่าโมเลกุลเซนเซอร์ตรวจวัดโลหะหนักทั้งสองชนิดสามารถตรวจวัดไอออนโลหะจากภาพการฟลูออเรสเซนซ์ได้ โดยพบว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเมื่อไอออนโลหะเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.58 และเมื่อนำมาคำนวณค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของเซนเซอร์ทั้งสองชนิด พบว่าเซนเซอร์ชนิดที่ 1 ให้ค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงกว่าเซนเซอร์ชนิดที่ 2

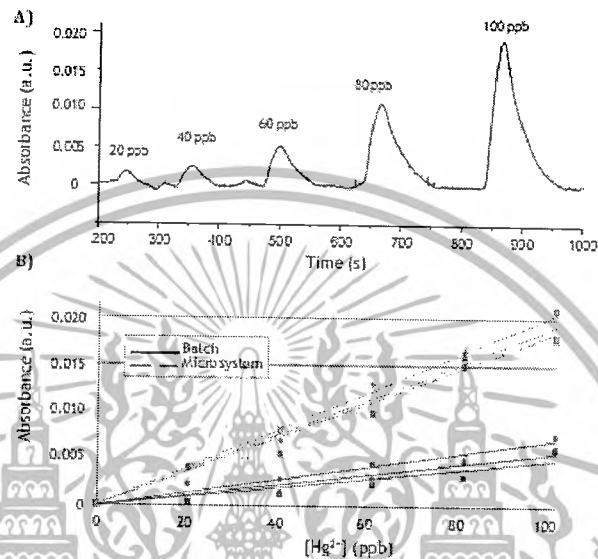


รูปที่ 2.58 ภาพระบบของไหลจุลภาคที่แสดงการฟลูออเรสเซนซ์ของเซนเซอร์ 1 และ 2 ( $10 \mu\text{M}$ )

ภายในช่องของไหลจุลภาค โดยที่ความเข้มข้นของไอออนปรอท [ $\text{Hg}^{2+}$ ] ที่ 1, 10, 100 และ  $1000 \text{ nM}$  ในน้ำ [103]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากการนำโมเลกุลเซนเซอร์มาศึกษาการตรวจวัดไอออนโลหะหนักด้วยระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic System) แล้ว ปัจจุบันยังมีการพัฒนาการโดยการนำอนุภาคนาโนที่ติดสารเรืองแสงสำหรับตรวจวัดไอออนโลหะ ดังงานวิจัยของ Sara Gómez-de Pedro และคณะ [104] ได้ทำการศึกษาการเตรียมโมเลกุลเซนเซอร์บนอนุภาคนาโนทองคำ สำหรับตรวจวัดไอออนปรอทโดยการตรวจวัดทางแสงด้วยระบบของไหลจุลภาค (Microfluidic system) โดยทำการตรวจวัดแบบต่อเนื่องที่ความเข้มข้น 11- 100 ppb ของไอออนปรอท ผลการทดลองแสดงดังรูปดังรูปที่ 2.59



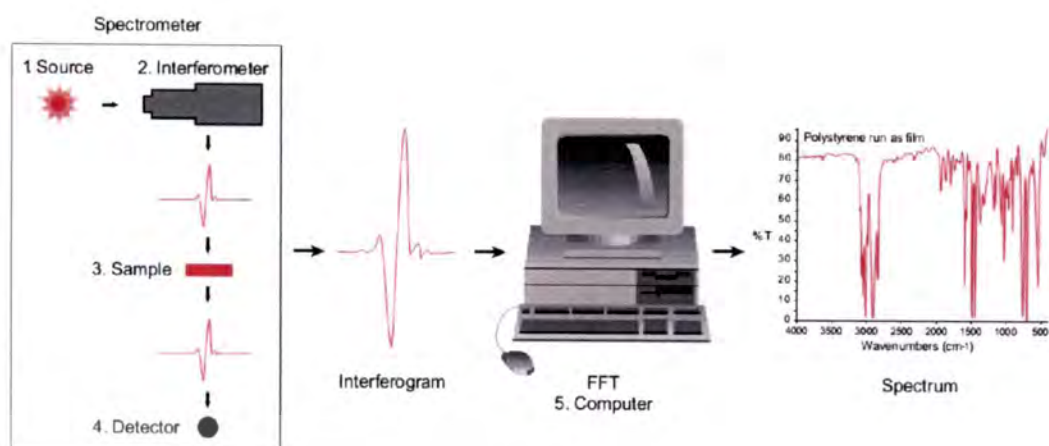
รูปที่ 2.59 ลักษณะสัญญาณ และกราฟเส้นมาตรฐานในช่วงความเข้มข้นต่ำในการตรวจวัดไอออนปรอทด้วยระบบของไหลจุลภาค [104]

## 2.4 เทคนิคในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

### 2.4.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy)

เครื่องฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสาร โดยเป็นเครื่องที่พัฒนามาจากเครื่อง IR Spectrophotometer มีการใช้ระบบทางเดินแสงแบบ Interferometer แทนระบบทางเดินแสงแบบเก่าซึ่งจะทำให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น มีความไวในการวิเคราะห์มากขึ้น และใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อยลง นิยมนำมาใช้พิสูจน์เอกลักษณ์โมเลกุลของ เช่น การหาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของสารตัวอย่าง การจำแนกสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล โดยการวัดการดูดกลืนรังสีในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) 650-4000 มีหน่วยเป็นความยาวคลื่น  $1/\lambda(\text{cm}^{-1})$  หมายถึงจำนวนของคลื่นต่อเซนติเมตร โดยที่ความถี่ตั้งกล่าวจะมีค่าเท่ากับพลังงานประมาณ 2-10 kcal/mol พลังงานจำนวนนี้มีค่ามากพอที่จะไปสั่นของพันธะต่างๆ ในโมเลกุล เช่น เกิดการยืด-หดของพันธะ (Bond Stretching) หรือการโค้งงอของพันธะ (Bond bending) แต่พลังงานจำนวนนี้ไม่สามารถทำให้พันธะแตกได้ และพันธะต่างชนิดกันจะเกิดการ stretching ในช่วงความถี่ที่ต่างกัน ดังนั้น IR spectrum บ่งบอกถึงชนิดของพันธะที่มีอยู่ในโมเลกุลได้

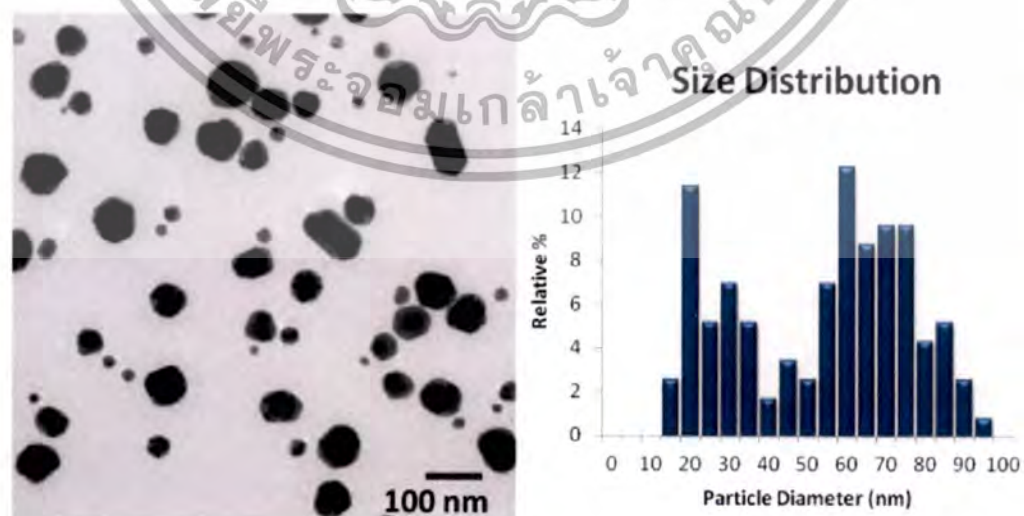
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.60 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี [105]

#### 2.4.2 เทคนิคการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ที่ถูกเตรียมโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุ หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าแรงสูงเข้าไปใน Filament อิเล็กตรอนจะวิ่งออกมาจากส่วนปลายของ Filament ไปยังวัตถุ ซึ่งลำแสงอิเล็กตรอนที่วิ่งผ่านวัตถุ จะวิ่งไปยังเลนส์ โกลว์วัตถุ (Objective lens) และจะถูกขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้น สุดท้ายอิเล็กตรอนจะไปกระตุ้นโมเลกุล Fluorescence screen ทำให้เกิดเป็นภาพ 2 มิติ โดยที่วัตถุที่มีค่าเลขอะตอม (Atomic number) มาก ภาพที่ได้จะเห็นเป็นสีดำ ส่วนวัตถุที่มีค่าเลขอะตอมน้อย ภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว ดังนั้นสามารถหาขนาดของอนุภาคจากภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคดังตัวอย่างรูปที่ 2.61



รูปที่ 2.61 ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนของเหล็ก [106]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.3 เทคนิค Vibrating Sample Magnetometry (VSM)

เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง โดยในการทดสอบสารตัวอย่างจะถูกบรรจุในแท่งทรงกระบอกที่เรียกว่า Sample Holder และนำไปวางในที่มีสนามแม่เหล็กสองผ่านตลอดเวลา โดยสนามแม่เหล็กนี้ถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่าถูกแมกนีไทซ์ โดยสารแม่เหล็กที่ถูกแมกนีไทซ์จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน Pick-up Coil (ตามกฎฟาราเดย์) ดังรูปที่ 2.62 และความต่างศักย์ที่ได้นี้จะถูกนำมาใช้ในการวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment) ดังนั้นเทคนิค VSM จึงเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีไทเซชันของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสั้นของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ VSM ยังสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ในขณะที่มีการแมกนีไทเซชันอีกด้วย เมื่อมีการให้สนามแม่เหล็กคงที่ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้แสดงในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กกับค่าสนามแม่เหล็กที่ให้ (Applied Field) โดยข้อมูลที่มีการนำไปใช้ในการวิเคราะห์จะเป็นค่าแมกนีไทเซชัน ดังนั้นจึงต้องมีการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างทุกครั้งและนำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีไทเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป



รูปที่ 2.62 การวางตัวอย่างและการตรวจสอบด้วยเทคนิค Vibrating Sample Magnetometry (107)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.4.4 เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy)

การหาปริมาณสารโดยวัดความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้เริ่มมาตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1966 [108] แต่การใช้งานยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนัก เนื่องจากเครื่องมือมีราคาแพงและมีวิธีการประยุกต์ใช้งานน้อย จนกระทั่งในปัจจุบันมีแนวโน้มการใช้เทคนิคดังกล่าวมากขึ้น เพราะเครื่องวัดแสงฟลูออเรสเซนซ์มีราคาถูกลง และมีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สูงขึ้นมาก เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ โดยอาศัยการดูดกลืนรังสีที่ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นและมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (Excited state) โดยโมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเสถียร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในชั้นระดับพลังงานพื้น ทำให้เกิดการคายโฟตอน (Emission of Photon) ทำให้เกิดสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด กล่าวคือการวิเคราะห์โดยการวัดความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ มีข้อดีคือประการแรก มีความจำเพาะสูง (High Specificity) เนื่องจากสารประกอบฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence Compound) แต่ละชนิดเปล่งแสงออกมา มีลักษณะคงที่ที่แต่ละความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ ในทางปฏิบัติพบว่า มีสารรบกวนไม่กี่ชนิดที่สามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้และถึงแม้ว่าจะมีสารรบกวนบางชนิดสามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้ก็ตามแต่ มักจะเป็นความยาวคลื่นอื่นที่ไม่ตรงกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ นอกจากนี้ยังสามารถใช้รูปแบบการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีลักษณะจำเพาะของสารแต่ละชนิดเพื่อการจำแนกชนิด (Identify) สารสารตัวอย่างได้ ประการที่สอง มีความไวสูง (High sensitivity) สามารถวิเคราะห์สารปริมาณน้อยได้ดีกว่าการวัดด้วยการวัดการดูดกลืนแสงได้ถึง 1,000 – 500,000 เท่า โดยเครื่องวัดแสงฟลูออเรสเซนซ์ขนาดเล็ก (Microfluorimeter) สามารถวิเคราะห์สารได้น้อยถึง fmole (femtomole,  $10^{-15}$ ) ประการที่สาม วิธีการวิเคราะห์ส่วนใหญ่ให้ทำได้ง่าย รวดเร็ว และมีราคาในการวิเคราะห์ต่ำ ประการที่สี่ สามารถประยุกต์ใช้งานได้กว้างทั้งในด้านการแพทย์ วงการอุตสาหกรรม ในด้านสิ่งแวดล้อม ในด้านเทคโนโลยีชีวภาพ เนื่องจากมีช่วงของการวิเคราะห์ที่กว้าง ตัวอย่างเช่น ใช้วิเคราะห์ bicarbonate, estrogen, cortisol, thyroxin, bile acid, nucleotides, protoporphyrin, glucose, heparin, lactate, plasminogen, phenobarbital, quinidine, phenyltoin, thiamine, urea, Ag, Al, B, Be, Br, Ca, Cd, Cu, F, Pb, Se, Sb, Zn, Zr เป็นต้น

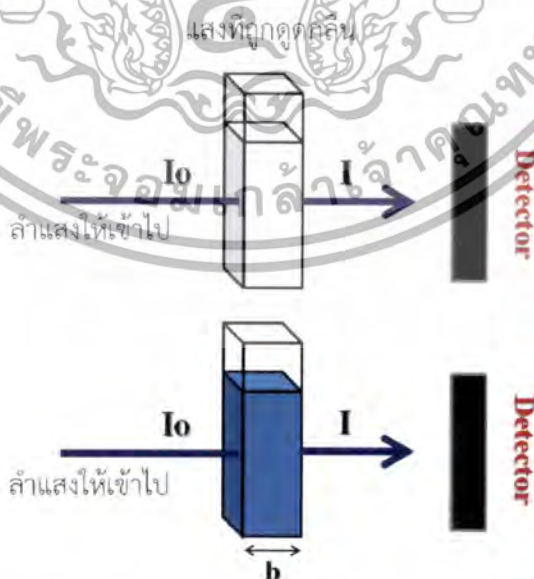
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.5 เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ในการตรวจวัดสารเคมีเพื่อศึกษาถึงสมบัติ และโครงสร้างของสารนั้นซึ่งทั่วไปอยู่รูปสารละลาย โดยการใช้เทคนิคสเปกโตรสโกปี (Spectroscopy) ซึ่งเป็นศาสตร์ที่ศึกษาเกี่ยวกับการวัดการดูดกลืน (Absorption) หรือการคาย (Emission) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) ของสารโดยเฉพาะสารส่วนใหญ่สามารถดูดกลืนคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet UV) และช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible) คืออยู่ในช่วง 200-700 nm โดยตัวอย่างถูกวางอยู่ในเครื่องมือจากสมบัตินี้จึงนำมาใช้เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่เรียกว่ายูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี ในปัจจุบันยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิคที่มีความสำคัญทางวิทยาศาสตร์เป็นอย่างยิ่งเพราะถือว่าเป็นเทคนิคที่ง่าย ความแม่นยำสูง มีความรวดเร็ว และใช้กันอย่างกว้างขวาง อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่ค่าใช้จ่ายไม่สูงโดยเมื่อให้ลำแสงเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องผ่านเข้าไปในวัตถุใสบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนทะลุผ่านออกไป แสดงดังรูปที่ 2.64 ถ้าให้แสงที่ผ่านออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสงพวกปริซึม หรือเกรตติง จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปเรียกว่า สเปกตรัมที่ถูกดูดกลืน (Absorption spectrum) [109]



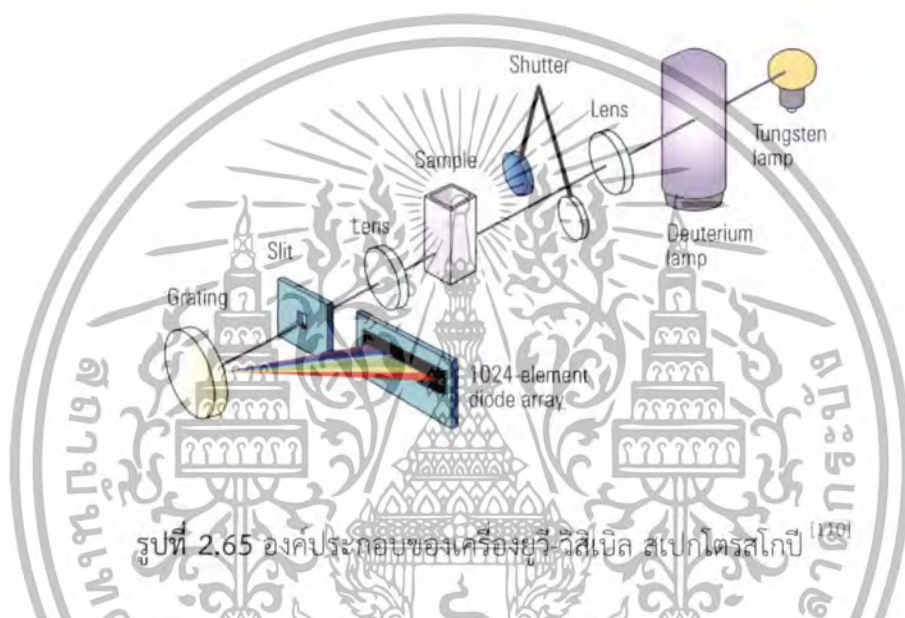
รูปที่ 2.63 สเปกตรัมแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นต่างกัน [109]



รูปที่ 2.64 รังสีตกกระทบด้วยความเข้ม  $I_0$  และรังสีที่ทะลุผ่านมีความเข้ม  $I$  เมื่อเดินทางทะลุผ่าน

สารละลายที่มีระยะทาง  $b$  และการเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปีสามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ แบบลำแสงเดี่ยว และแบบลำแสงคู่ สำหรับเครื่องแบบลำแสงเดี่ยวเป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดี่ยวจากแหล่งกำเนิดผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือนี้ได้รับการออกแบบให้สามารถใช้งานได้ง่ายสะดวก และมีราคาไม่แพงมากนักสำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่ นั้น แสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิงขณะที่อีกลำจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัวเพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัวช็อบเปอร์ (chopper) ซึ่งจะทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง จึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้

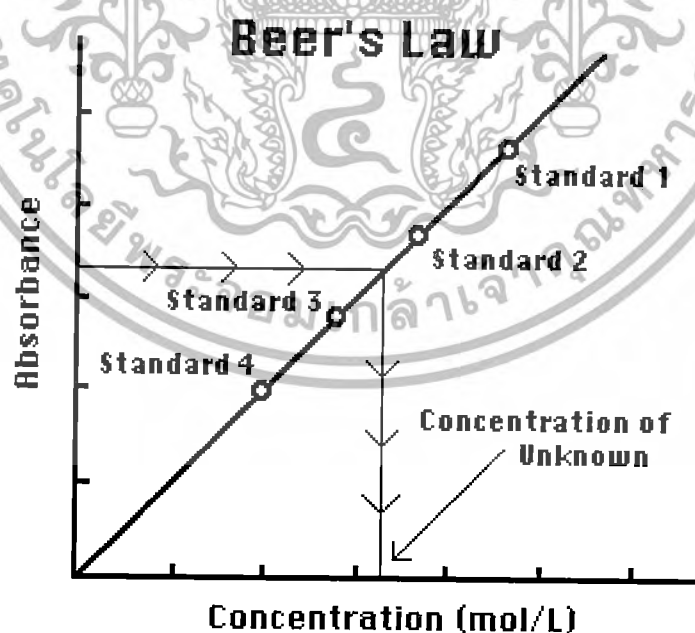


ในส่วนของต้นกำเนิดแสงที่ใช้จะเป็นหลอดไฮโดรเจน หรือหลอดดีทิวทริียม ให้แสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 185-375 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการคายพลังงานของหลอดแสง โดยทั้งหลอดดีทิวทริียมและไฮโดรเจนมีอายุใช้งานจำกัดแต่หลอดดีทิวทริียมซึ่งมีราคาแพงกว่าจะมีอายุการใช้งานมากกว่าและให้ความเข้มแสงมากกว่า ส่วนของโมโนโครเมเตอร์เป็นส่วนที่ควบคุมแสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครเมติก (แสงที่ประกอบด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆ) ให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ โมโนโครเมเตอร์จะประกอบด้วย ช่องที่ปล่อยให้แสงเข้ากระจกและเลนส์เพื่อให้เกิดการสะท้อนไปมาในเครื่อง และส่วนที่ใช้ทำให้แสงกระจายออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ กันเพื่อให้เหมาะแก่การใช้หรืออาจเป็นส่วนที่ตัดแสงบางช่วงออกไปให้เหลือเฉพาะช่วงแสงที่ต้องการ เช่น เกรตติง (Grating) แสงจากส่วนโมโนโครเมเตอร์จะผ่านช่องแสงออกไปสู่สารตัวอย่างและมาตรวัดแสง โดยทั่วไปช่องแสงเข้าและช่องแสงออกมักจะเปิดเท่ากัน โดยช่องที่ให้แสงออกจะต้องทำด้วยควอร์ตซ์ ในส่วนของเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างบางครั้งเรียกว่า คิวเวต (cuvettes) ซึ่งทำจากซิลิกาและควอร์ตซ์ที่ใช้ได้ทั้งในช่วงยูวีและวิสิเบิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนสุดท้ายจะเป็นส่วนของเครื่องวัดแสงซึ่งจะมีหลายแบบ แต่ละแบบอาจแตกต่างกันบ้างที่ความกว้างของช่วงคลื่นแสงที่สามารถตรวจสอบได้ ความเร็วของการตอบสนองของแสง สภาพไวของการรับแสง เป็นต้น เครื่องวัดแสงที่ดีควรมีลักษณะที่มีสภาพไวแสงสูง มีการตอบสนองเป็นแบบสภาพเชิงเส้นตามแสงที่ตกกระทบ มีสัญญาณรบกวนน้อย มีเสถียรภาพที่ดีให้ค่าที่วัดไม่แปรปรวนมาก ขนาดไม่ใหญ่และราคาไม่แพงมากที่นิยมใช้ ได้แก่ PMT (Photomultiplier Tube), Diode Arrays และ CCDs (Charge Coupled Devices) เครื่องจะทำการบันทึกค่าความยาวคลื่นร่วมกับค่ามุมของแต่ละความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืน ผลของสเปกตรัมที่ได้จะแสดงในรูปของกราฟระหว่างค่า absorbance และค่าความยาวคลื่น

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเทคนิคนี้ โดยหลักการแล้ว สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวีและแสงขาวของสารตัวอย่างจะแสดงคุณสมบัติเฉพาะของสารนั้นๆ ทำให้สามารถนำไปใช้วิเคราะห์สารชนิดต่างๆได้ แต่ทั้งนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะให้ผลได้เพียงคร่าวๆ เพราะลักษณะของสเปกตรัมของสารแต่ละชนิดที่ได้จะมีความกว้างมากและยังมีรายละเอียดอีกเยอะจึงต้องใช้เทคนิคอื่นๆ ร่วมวิเคราะห์ด้วย สำหรับการวิเคราะห์สารในเชิงปริมาณด้วยเทคนิคนี้สามารถทำได้โดยใช้วิธีการทำกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าความเข้มข้น ดังนั้นรูปที่ 2.66 เมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารสามารถหาปริมาณของสารที่จะวิเคราะห์ได้จากกราฟ โดย Beer's Law กล่าวไว้ว่า “เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวกันผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้จะแปรผันตรงกับปริมาณของตัวกลางที่ดูดกลืนแสงนั้น



รูปที่ 2.66 กราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law <sup>[111]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการวัดปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนด้วยสารตัวอย่างนั้น เราสามารถทำได้โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณของแสงที่ผ่านทะลุออกมาโดยเปรียบเทียบกับแสงที่ทะลุออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงของแสงที่เกิดจากการผ่านโมนโครมาติกเข้าไปยังเซลล์ที่ใส่ตัวทำละลายกับสารอื่นๆ ซึ่งไม่มีสารที่จะดูดกลืนแสงเรียกว่า สารละลาย blank ดังนั้นค่าแสงที่ทะลุออกมาให้เป็น  $I_0$  (Incident light) จากกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert's law) จะแสดงค่าความสัมพันธ์ได้ดังนี้

ค่าการทะลุผ่าน (Transmittance)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 2.13$$

ค่าการดูดกลืน (Absorbance)

$$A = \epsilon bc = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{หรือ} \quad -\log T = \epsilon bc \quad 2.14$$

เมื่อ

A คือ แอบซอร์เบ้นซ์ (Absorbance)

$\epsilon$  คือ โมลาร์แอบซอร์ปติวิตี (Molar absorptivity)

b คือ ความกว้างของเซลล์เป็นเซนติเมตร

c คือ ความเข้มข้นเป็นโมลต่อลิตร

Transmittance (T) เป็นสัดส่วนปริมาณแสงที่ผ่านออกมา (I) ต่อปริมาณแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่าง ( $I_0$ ) แต่ถ้าความเข้มข้นเป็นหน่วยอื่นให้เขียนเป็น  $A = abc$  เมื่อ a คือ แอบซอร์ปติวิตี (Absorptivity) ทั้ง  $\epsilon$  และ a เป็นค่าคงที่ขึ้นกับชนิดของสารและความยาวคลื่น อาจกล่าวได้ว่าค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของสารละลายจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้น ตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ตได้สมมติให้ แสงที่ใช้ผ่านสารละลายหรือวัดนั้นต้องเป็นแสงโมนโครมาติก (Monochromatic radiation) และกระบวนการดูดกลืนแสงแต่ละอนุภาคต้องไม่ขึ้นแก่กัน คือต้องทำให้สารละลายเจือจางและเป็นเนื้อเดียวกัน

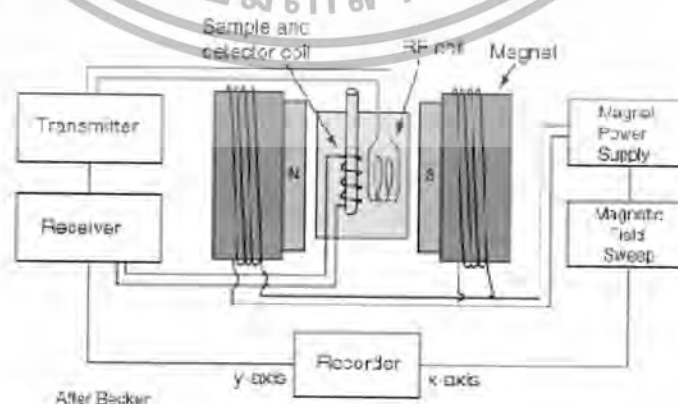
## 2.4.6 เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี หรือชื่อย่อว่าเอ็นเอ็มอาร์ (NMR) นั้น มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสาร ไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ตาม เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กซึ่งพลังงานที่เกี่ยวข้องจะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสปิน (Spin) หรือการหมุนของนิวเคลียส ซึ่งเป็นสปินที่มีค่าไม่เท่ากับศูนย์ อย่างเช่น  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  เป็นต้น แต่ที่สำคัญจะเป็น  $^1\text{H}$  ซึ่งพบมากในสารเคมีทั่วไป ในส่วนของหลักการของเทคนิคนี้จะศึกษาในส่วนของนิวเคลียสที่อนุภาคที่มีประจุและมีพฤติกรรมเหมือนกับหมุนอยู่ตลอดเวลาการสปินนี้จะก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กบริเวณการหมุน ซึ่ง  $^1\text{H}$  มีเลขสปินควอนตัมเป็น  $\frac{1}{2}$  และมีค่าที่เป็นไปได้ 2 แบบคือ  $+\frac{1}{2}$  และ  $-\frac{1}{2}$  เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่นิวเคลียส จะเกิดการจัดเรียงตัวแบบใหม่ที่เป็นไปได้เพียงสองแบบ คือ นิวเคลียสที่มีสปินบวกจะวางตัวในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก แต่มีทิศทางเดียวกัน และเป็นสถานะที่มีพลังงานต่ำ ส่วนนิวเคลียสที่มีสปินเป็นลบ จะวางตัวในแนวขนานเช่นเดียวกัน แต่มีทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็ก และจะมีพลังงานสูงกว่า ความแตกต่างของพลังงาน ( $\Delta E$ ) ระหว่างการจัดเรียงตัวทั้งสองแบบจะเป็นไปตามสมการ 2.7

$$\Delta E = h\nu$$

2.7

หากนำตัวอย่างที่มีนิวเคลียส  $^1\text{H}$  ไปวางในสนามแม่เหล็ก แล้วให้พลังงานในช่วงความถี่วิทยุที่เหมาะสม จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของนิวเคลียส โดยนิวเคลียสที่ระดับพลังงานต่ำจะดูดกลืนพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูง (จัดตั้งในทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก) นิวเคลียสบางตัวจะถูกกระตุ้นให้คายพลังงานออกมาแล้วลงไปอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำ (จัดตั้งในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก) เรียกว่า “การเกิดเรโซแนนซ์” โดยเห็นว่า  $\Delta E$  จะขึ้นกับชนิดของนิวเคลียส และความแรงของสนามแม่เหล็ก นอกจากนี้ถ้าสิ่งแวดล้อมต่างกันก็จะให้ค่าต่างกันด้วย จากข้อนี้จึงใช้ศึกษาโครงสร้างของสารได้



รูปที่ 2.67 องค์ประกอบหลักๆของเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี<sup>[112]</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนประกอบหลักๆ ของเอ็นเอ็มอาร์ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลักดังนี้

1. แม่เหล็ก (Magnets) สมบัติของแม่เหล็กเป็นตัวกำหนดความถี่ของนิวเคลียสในการหมุนควงในเครื่องเอ็นเอ็มอาร์ ซึ่งกำหนดในหน่วย SI ว่าเป็นสนามเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (Magnetic Induction Field) ให้สัญลักษณ์เป็น B มีหน่วยเป็นเทสลา โดยทั่วไปจะมีอยู่ 3 แบบ คือ แม่เหล็กถาวร แม่เหล็กไฟฟ้า และ แม่เหล็กชนิด Superconducting

2. แหล่งกำเนิดความถี่คลื่นวิทยุ (Radio Frequency Transmitter) และตัวรับความถี่คลื่นวิทยุ (Radio Frequency Receiver) ทำหน้าที่ส่งสัญญาณคลื่นวิทยุไปยังตัวอย่างและตรวจวัดสัญญาณที่ถูกดูดกลืน หรือปลดปล่อยออกมา

3. แหล่งเก็บและบันทึกข้อมูล (Data Processor) เพื่อใช้เก็บข้อมูลสัญญาณในการวัดสารตัวอย่าง ก่อนนำไปวิเคราะห์ผล

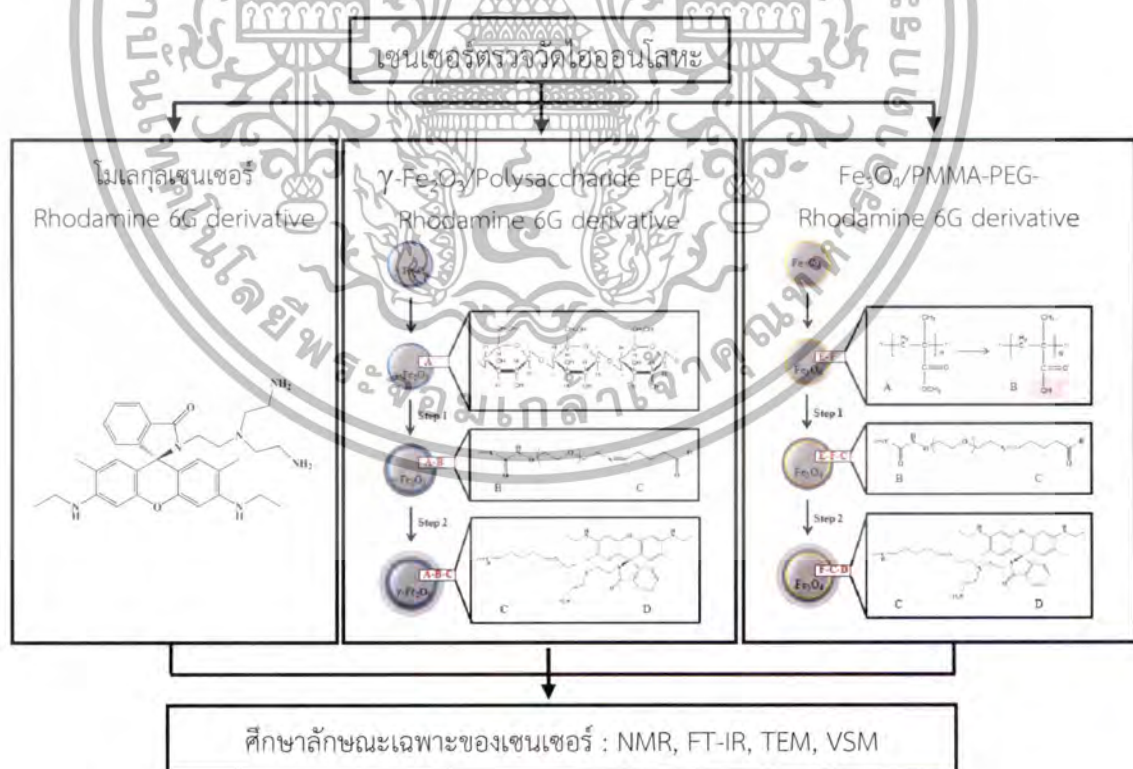
สำหรับการวิเคราะห์และการแปลผลเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีนั้น โดยการวัดสัญญาณจะต้องนำตัวอย่างไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งไม่มีนิวเคลียสชนิดเดียวกันกับที่ตรวจวัดสัญญาณ อย่างเช่นจะวัดสัญญาณโปรตอนของสารตัวอย่างจะใช้ตัวทำละลายเป็นสารละลายที่มีตัวที่เรียมแทน ข้อมูลที่ได้จากเครื่องเอ็นเอ็มอาร์จะประกอบด้วยความเข้มของสัญญาณ (แกน y) พล็อตเทียบกับความถี่ (แกน x) ในลักษณะกลับหัวกับอินฟราเรดสเปกตรัม พิกที่สูงแสดงว่ามีการดูดกลืนคลื่นวิทยุที่ความถี่นั้นมาก ในการระบุความถี่นั้นไม่นิยมระบุความถี่โดยตรง จึงจะอ้างอิงถึงความถี่ในลักษณะสัมพันธ์กับความถี่อ้างอิงค่าหนึ่งซึ่งคำนวณจาก  $\delta = (V - V_{ref}) / V_{ref}$  ค่าสัมพันธ์นี้เรียกว่าเคมีคัลชิฟต์ (Chemical Shift) หน่วยคือ ppm ค่าเคมีคัลชิฟต์ของโปรตอนทั่วไปจะอยู่ในช่วง 0 - 10 ppm ซึ่งหลักการแปลผลเอ็นเอ็มอาร์เป็นการแปลผลจากข้อมูลที่บอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างนิวเคลียสทั้งหมดที่ประกอบกันขึ้นเป็นโครงของสารตัวอย่างนั้นในสเปกตรัมของเอ็นเอ็มอาร์ โดยจำนวนชนิดของสัญญาณจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนชนิดของโปรตอนที่แตกต่างกันในโมเลกุล ตำแหน่งของสัญญาณหรือตำแหน่งของเคมีคัลชิฟต์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมอิเล็กทรอนิกส์ของโปรตอนแต่ละกลุ่มนั้น ความเข้มของสัญญาณซึ่งแสดงในรูปพื้นที่ใต้พีกจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนของโปรตอนแต่ละชนิด และการแยกของสัญญาณกลุ่มหนึ่งๆ ออกเป็นหลายพีก โดยจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนโปรตอนอื่นๆ ที่ต่ออยู่กับคาร์บอนที่กำลังพิจารณาอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

## การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จีบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

สำหรับบทนี้กล่าวถึงขั้นตอนการศึกษาการสังเคราะห์เซนเซอร์ตรวจวัดไอออนโลหะหนัก โดยการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ รวมทั้งอธิบายผลและวิเคราะห์ผลการทดสอบด้วยเทคนิคต่างๆ โดยจะเริ่มอธิบายตั้งแต่เครื่องมือ สารเคมี เทคนิคและขั้นตอนการเตรียมสารในการวิเคราะห์ กระบวนการเตรียมอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโนทั้งสองชนิดคือ  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่พอลิแซ็กคาไรด์ และพอลิเมทิลเมทาคริเลต จากนั้นทำการวิเคราะห์ทดสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) และสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer; VSM)



รูปที่ 3.1 แผนภาพโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน, การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบน

อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ และการศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 ปีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.1.2 ปีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.3 ขวดก้นกลม (round bottom flask)
- 3.1.4 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.5 ซ้อนตักสารสแตนเลส
- 3.1.6 เครื่องล้างความถี่สูง (ultrasonic bath)
- 3.1.7 หลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง ขนาด 2 และ 14 มิลลิลิตร
- 3.1.8 แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร (Magnetic bar)
- 3.1.9 เตาแผ่นให้ความร้อน
- 3.1.10 เครื่องซังสารดิจิทัลทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 3.1.11 เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifugal)
- 3.1.12 เครื่องอบแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze dryer)
- 3.1.13 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (NMR Spectroscopy) รุ่น Bruker Av 500 MHz NMR spectrometer
- 3.1.14 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) รุ่น Nicolet6700 FT-IR Spectrometer
- 3.1.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น JEOL JEM 2010
- 3.1.16 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) รุ่น T90+ PG Instrument Ltd spectrometer
- 3.1.17 ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) รุ่น Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer
- 3.1.18 Vibrating sample magnetometer (VSM) รุ่น Lake Shore's 7400
- 3.1.19 เครื่องเขย่าผสมสารชนิดหมุน (Rotation)

### 3.2 สารเคมี

- 3.2.1 Magnetic nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 16.47 mg/ml
- 3.2.2 FluidMAG ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /polysaccharide) 25 mg/ml
- 3.2.3 โรดามีน (Rhodamine 6G) ผลิตโดย sigma aldrich ( $M_w = 479.01$ )
- 3.2.4 Tris(2-aminoethyl)amine ผลิตโดย sigma aldrich ( $M_w = 146.23$ )
- 3.2.5 Poly(ethylene glycol) bis(amine) or PEG bis(amine) ผลิตโดย sigma aldrich ( $M_w = 2000$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

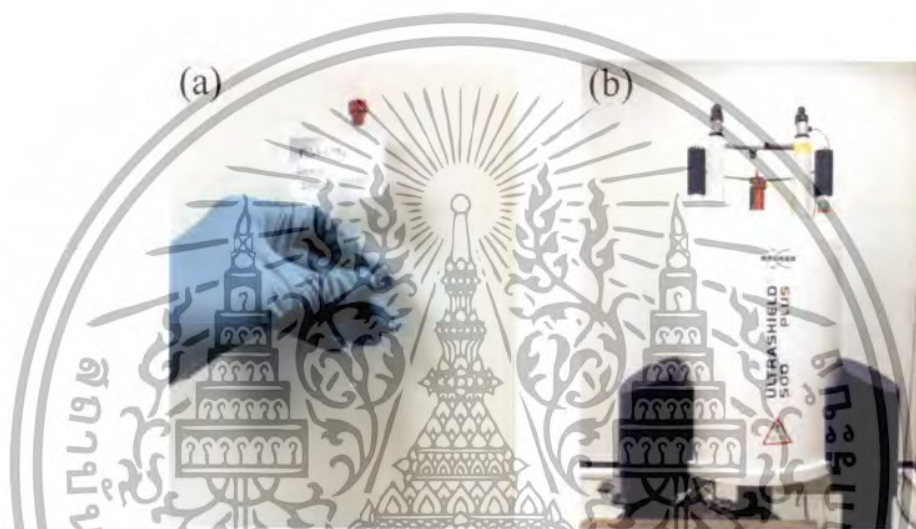
- 3.2.6 Glutaraldehyde solution (GA) ผลิตโดย sigma aldrich ( $M_w = 100.12$ )
- 3.2.7 1-ethy-3(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC) ผลิตโดย sigma aldrich ( $M_w = 191.9$ )
- 3.2.8 N-hydroxysuccinimide (NHS) ผลิตโดย sigma aldrich ( $M_w = 115.09$ )
- 3.2.9 เมทานอล (Methano; MeOH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดย sigma aldrich
- 3.2.10 แมกนีเซียมซัลเฟต (Magnesium sulfate;  $MgSO_4$ )
- 3.2.11 ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (Lithium hydroxide monohydrate; LiOH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดย sigma Aldrich
- 3.2.12 MES buffer
- 3.2.13 ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) ผลิตโดย sigma aldrich
- 3.2.14 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water; DI water)
- 3.2.15 Silver (I) trifluoromethanesulfonate CAS No. 2923-28-6 ( $M_w = 256.94$ )
- 3.2.16 Gold (III) chloride hydrate CAS No. 27988-77-8 ( $M_w = 339.79$ )
- 3.2.17 Calcium (II) trifluoromethanesulfonate CAS No. 55120-75-7 ( $M_w = 338.22$ )
- 3.2.18 Copper (II) acetate monohydrate CAS No. 6046-93-1 ( $M_w = 199.65$ )
- 3.2.19 Cadmium (II) acetate dehydrate CAS No. 5743-04-4 ( $M_w = 266.52$ )
- 3.2.20 Iron (II) trifluoromethanesulfonate CAS No. 59163-91-6 ( $M_w = 353.99$ )
- 3.2.21 Mercury (II) trifluoromethanesulfonate CAS No. 49540-00-3 ( $M_w = 498.71$ )
- 3.2.22 Magnesium (II) trifluoromethanesulfonate CAS No.60871-83-2 ( $M_w = 322.45$ )
- 3.2.23 Cobalt (II) acetate tetrahydrate CAS No. 6147-53-1 ( $M_w = 249.09$ )
- 3.2.24 Potassium (I) trifluoromethanesulfonate CAS No.2926-27-4 ( $M_w = 188.17$ )
- 3.2.25 Manganese (II) acetate tetrahydrate CAS No. 6156-78-1 ( $M_w = 245.09$ )
- 3.2.26 Sodium (I) trifluoromethanesulfonate CAS No.127-09-3 ( $M_w = 82.04$ )
- 3.2.27 Nickel (II) trifluoromethanesulfonate CAS No.60871-84-3 ( $M_w = 356.83$ )
- 3.2.28 Lead (II) acetate trihydrate CAS No.6080-56-4 ( $M_w = 379.33$ )
- 3.2.29 Zinc (II) Trifluoromethanesulfonate CAS No.54010-75-2 ( $M_w = 363.54$ )
- 3.2.30 Copper (I) chloride CAS No. 7758-89-6 ( $M_w = 98.19$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 เทคนิคการวิเคราะห์

#### 3.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (NMR Spectroscopy)

เตรียมนำผงตัวอย่างที่ต้องการที่นำมาศึกษา โดยการนำตัวอย่างมาประมาณ 2 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายที่ไม่มี  $^1\text{H}$  อยู่ในงานวิจัยนี้ใช้  $\text{CDCl}_3$  แล้วใส่สารอ้างอิง Tetramethylsilane (TMS;  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) จากนั้นนำเอาสารละลายที่ได้มาบรรจุหลอดแก้วผนังบางซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 3.2a ซึ่งโดยปกติจะทำด้วย Quartz ก่อนนำไปวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี (NMR Spectroscopy) รุ่น Bruker Av 500 MHz NMR Spectroscopy



รูปที่ 3.2 (a) หลอดแก้วบรรจุสารตัวอย่าง และ (b) เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี รุ่น Bruker Av 500 MHz NMR Spectroscopy

#### 3.3.2 การวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy)

นำผงตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการต่างๆ ไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี โดยขั้นตอนในการวิเคราะห์ทำได้โดยนำผงตัวอย่างที่ได้มาวางบนแท่นวางสารตัวอย่างและกดทับตัวอย่างด้วยหัววัด โดยเครื่องจะทำการสแกน โดยปล่อยแสงอินฟราเรดออกมาและผ่านไปยังเครื่องวัด (Detector) หากสารไม่เกิดการดูดกลืนพลังงาน แสงก็จะผ่านไปสู่อุปกรณ์ทั้งหมด แต่ถ้าหากแสงถูกดูดกลืนพลังงานเครื่องวัดก็จะคำนวณหาปริมาณแสงที่เหลืออยู่ จากนั้นก็จะรายงานผลออกมาเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแสงที่ถูกส่งผ่านมา (Transmittance: %T) กับค่าความยาวคลื่น Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) โดยเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัยนี้คือ FT-IR Spectroscopy รุ่น Nicolet 6700 แสดงดังรูปที่ 3.3

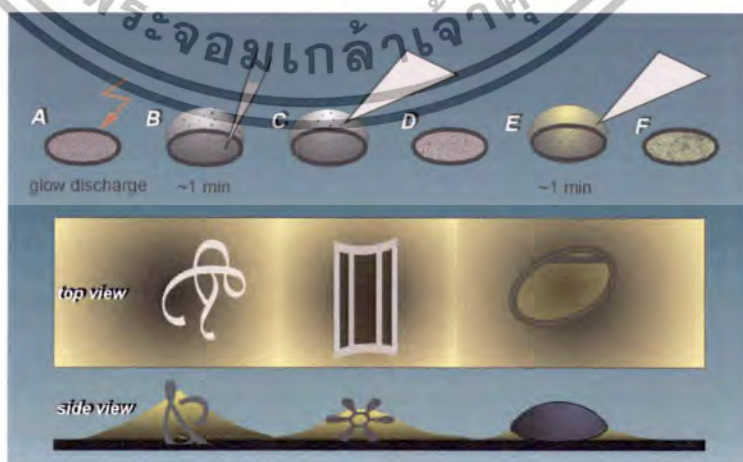
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy รุ่น Nicolet 6700)

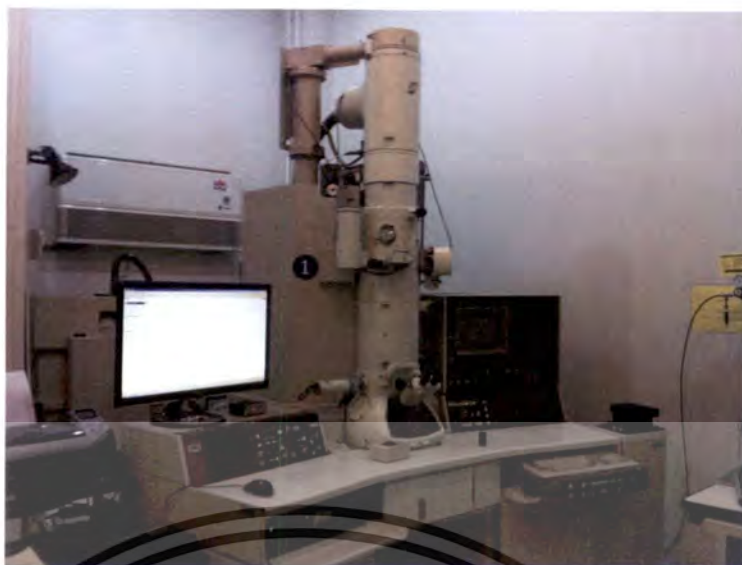
### 3.3.3 การวิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

นำผงที่ผ่านกระบวนการต่างๆมาทำการวิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยมีวิธีการเตรียมดังนี้ นำอนุภาคที่เตรียมได้มากระจายตัวในสารละลายน้ำปราศจากไอออนแล้วนำไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิคด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic bath) เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวได้มากที่สุด เมื่อครบเวลาที่กำหนดตั้งสารทิ้งไว้ 5 นาที ให้อนุภาคใหญ่ตกลงไปด้านล่างก่อนจะใช้ปิเปตดูดสารละลายขึ้นมาแล้วนำมาหยดลงบนแผ่นทองแดง (Carbon Krid) สำหรับเตรียมตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 3.4 ปล่ยทิ้งไว้ให้แห้งสนิท จากนั้นนำไปวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยลักษณะภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ รุ่น JEOL JEM-2010 แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างหยดลงบนแผ่นทองแดง (Carbon Krid) <sup>[113]</sup>

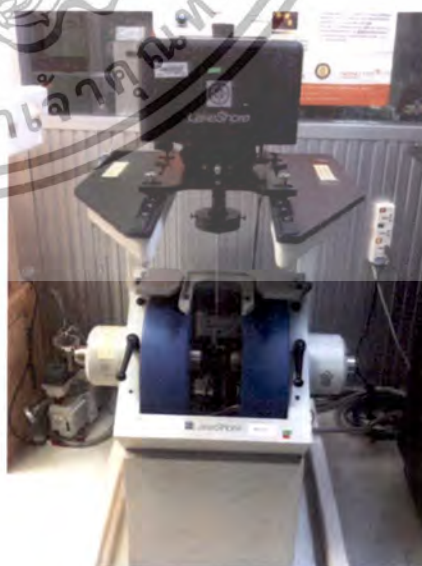
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 ลักษณะภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น JEOL JEM 2010

### 3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิค Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

นำผงอนุภาคที่ผ่านกระบวนการต่าง ๆ มาทำการวิเคราะห์ทดสอบสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างดังนี้ ซึ่งผงอนุภาคแม่เหล็ก ให้มีน้ำหนักเท่ากันหรือใช้ตัวอย่างในรูปสารละลาย แต่ต้องให้มีปริมาตรเท่ากันทุกตัวอย่าง จึงจะสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ โดยในงานวิจัยนี้ใช้ผงอนุภาคแม่เหล็ก 0.8 มิลลิกรัม หลังจากนั้น นำผงขั้วหรือสารละลายตัวอย่างใส่เข้าไปในช่องสำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample Holder) และนำเข้าไปเครื่อง โดยเครื่องที่ใช้มีส่วนประกอบและลักษณะภายนอกของเครื่องดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ลักษณะ Sample Holder (ซ้าย)<sup>[114]</sup> และเครื่องวัดคุณสมบัติแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
Vibrating Sample Magnetometer (VSM) รุ่น Lake Shore's 7400  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.5 การวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy)

ในงานวิจัยนี้ได้นำอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในสารละลายและอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ตามขั้นตอนต่างๆ มาทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงเมื่อมีไอออนรบกวนต่างๆ โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปีของบริษัท PG Instrument รุ่น T90<sup>+</sup> ดังรูปที่ 3.7 ซึ่งเป็นเครื่องแบบลำแสงคู่ โดยในการทดลองต้องทำการเจือจางสารละลายก่อนการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่ใช้มีค่าเท่ากับ 10  $\mu\text{M}$  และความเข้มข้นสุดท้ายของไอออนโลหะต่างๆ มีค่าเท่ากับ 1 mM



รูปที่ 3.7 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) รุ่น T90<sup>+</sup> [115]

### 3.3.6 การวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy)

ในงานวิจัยนี้ได้นำอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย และอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดมาทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของสารเมื่อมีไอออนรบกวนต่างๆ โดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) รุ่น Perkin-Elmer LS-55 ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) รุ่น Perkin-

Elmer LS-55 ทรูบการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

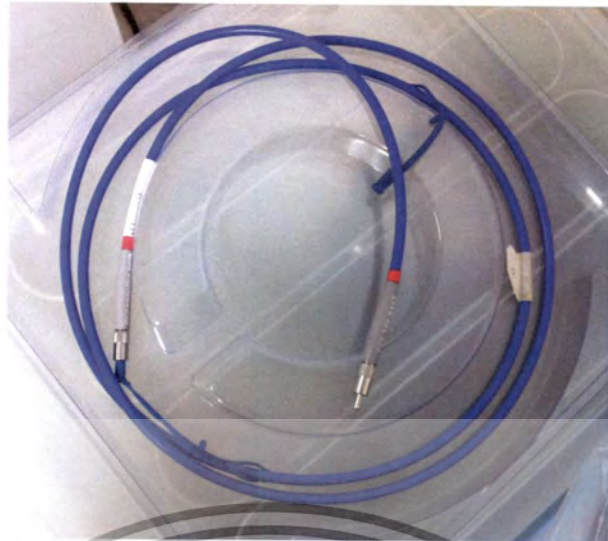
### 3.3.7 การทดสอบวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร

โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบกล่องสำหรับวางท่อสำหรับใส่สารตัวอย่างระดับไมโครลิตร และต่อเข้ากับสายไฟเบอร์ (Fiber Optic) สองสายที่ต่อกับ Light Source และ Spectrometer รุ่น AvaSpec-2048 ดังรูปที่ 3.9 ในการวัดการคายแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร เพื่อทดสอบสารที่มีปริมาณน้อยและศึกษาการเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรวบรวมรังสีอนุภาคนาโนไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก โดยอุปกรณ์ที่ใช้แสดงดังรูปที่ 3.10 - 3.13



รูปที่ 3.10 เครื่อง Spectrometer รุ่น AvaSpec-2048

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.11 สายไฟเบอร์ ออฟติก



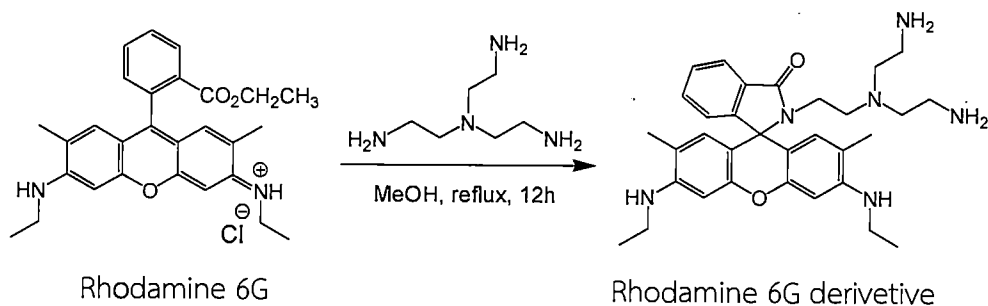
รูปที่ 3.12 Light Source



รูปที่ 3.13 กล่องอุปกรณ์สำหรับใส่สารและต่อสายไฟเบอร์ออฟติก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 การสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน



รูปที่ 3.14 โครงสร้างการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่นำมาศึกษา

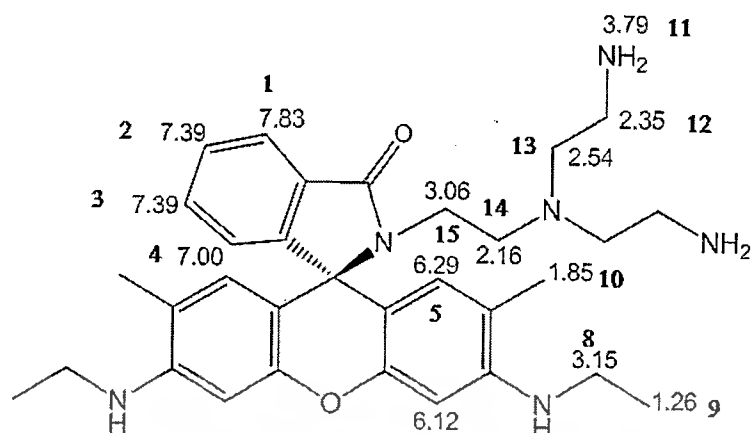
ทำการละลายโรดามีน 6จี (1.0g, 2.08 mmol) ในเมทานอล 50 mL ก่อนทำการหยดในสารละลายผสมของ *Tris*(2-aminoethyl)amine (3.13 mL, 20.88 mmol) ในเมทานอล 50 mL และทำการคนผสมสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมงหลังจากนั้นทำการเติมน้ำปราศจากไอออน (200 mL) และทำการสกัดแยกผลิตภัณฑ์โดยใช้ไดคลอโรมีเทน (3x100 mL) และทำการสกัดเอา *Tris*(2-aminoethyl)amine ส่วนที่เหลือออกด้วยน้ำปราศจากไอออน (100 mL) ในขั้นตอนสุดท้ายก่อนจะทำการกำจัดน้ำที่เหลือในชั้นสารละลายอินทรีย์ โดยใช้แมกนีเซียมซัลเฟต แล้วทำการระเหยตัวทำละลายออกจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีแดงอิฐ (1.69 g, ปริมาณผลิตภัณฑ์ 81 %) นำผงที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (NMR) และการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR) ตามลำดับ [116]



รูปที่ 3.15 แผนภาพสรุปขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นใบใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้





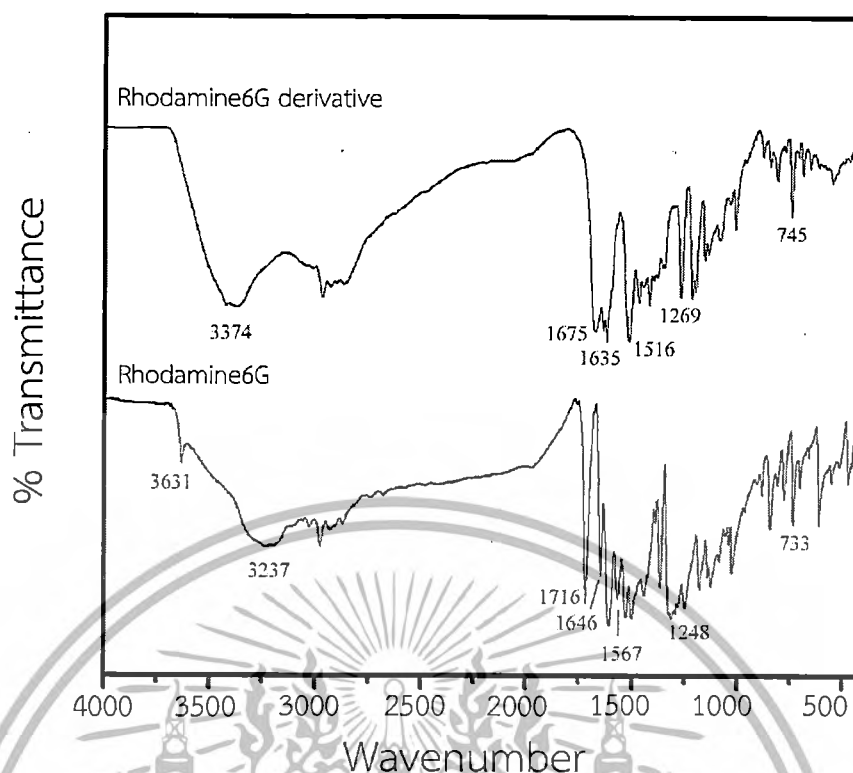
รูปที่ 3.17 ค่า Chemical Shift ของไฮโดรเจนในโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

จากผลของ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมแสดงให้เห็นถึงลักษณะการ coupling ของไฮโดรเจนแบ่งออกเป็นกลุ่ม โดยกลุ่มแรกเป็นไฮโดรเจนของฟลูออโรฟอร์ที่ 7.83, 7.39, 7.39 และ 7.00 ซึ่งเป็นไฮโดรเจนตำแหน่งที่ 1, 2, 3 และ 4 เนื่องจากตำแหน่งที่ 1 อิทธิพลของหมู่คาร์บอนิลมากกว่าที่ตำแหน่งที่ 2, 3 และ 4 ดังนั้นค่า chemical shift ของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งที่ 1 จึงสูงกว่า) กลุ่มถัดไปเป็นไฮโดรเจนของฟลูออโรฟอร์ ไฮโดรเจนตำแหน่งที่ 5 ที่ 6.29 และ 6.12 ที่ตำแหน่งที่ 6 ถัดมาตำแหน่งที่ 8 ที่ 3.57 เป็นไฮโดรเจนของฟลูออโรฟอร์ของหมู่เอมีน ถัดมาเป็นไฮโดรเจนตำแหน่งที่ 8 มีค่า chemical shift สูงกว่าตำแหน่งที่ 9 และ 10 เนื่องจากอยู่ติดกับหมู่เอมีน ถัดมาที่ 3.79 เป็นไฮโดรเจนของไอโอโนฟอร์ของหมู่เอมีนตำแหน่งที่ 11 ซึ่งมีค่าสูงกว่าไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง 7 เนื่องจากมีการดึงอิเล็กตรอนจากไนโตรเจนอะตอม กลุ่มถัดไปเป็นตำแหน่งที่ 12 ที่ 2.35 (t, 5.5 Hz, 4H,  $-\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) กลุ่มถัดไปที่ 2.54 (t, 5.5 Hz, 4H,  $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$ ) อยู่ติดกับตำแหน่งที่ 12 เนื่องจากมีค่า  $J$  เท่ากันแสดงว่าเป็นไฮโดรเจนที่เกิดจากการ coupling กัน ส่วนอีกกลุ่มที่ตำแหน่ง 15 ที่ 3.06 (t, 7.5 Hz, 2H,  $-\text{OCN-CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$ ) ซึ่งเกิดการ coupling กับไฮโดรเจนตำแหน่งที่ 14 ที่ 2.16 ด้วยค่า  $J = 7.5$  โดยไฮโดรเจนตำแหน่งที่ 15 มีค่า Chemical shift สูงกว่าเพราะอยู่ติดกับไนโตรเจนและหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างฟลูออโรฟอร์

## 2. FT-IR ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

นำผงโรดามีน 6จี (Rhodamine 6G) และอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (Rhodamine 6G derivative) มาทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะโดยการหาหมู่ฟังก์ชันต่างๆของสารประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy) ด้วยเครื่อง Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer เพื่อช่วยยืนยันโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

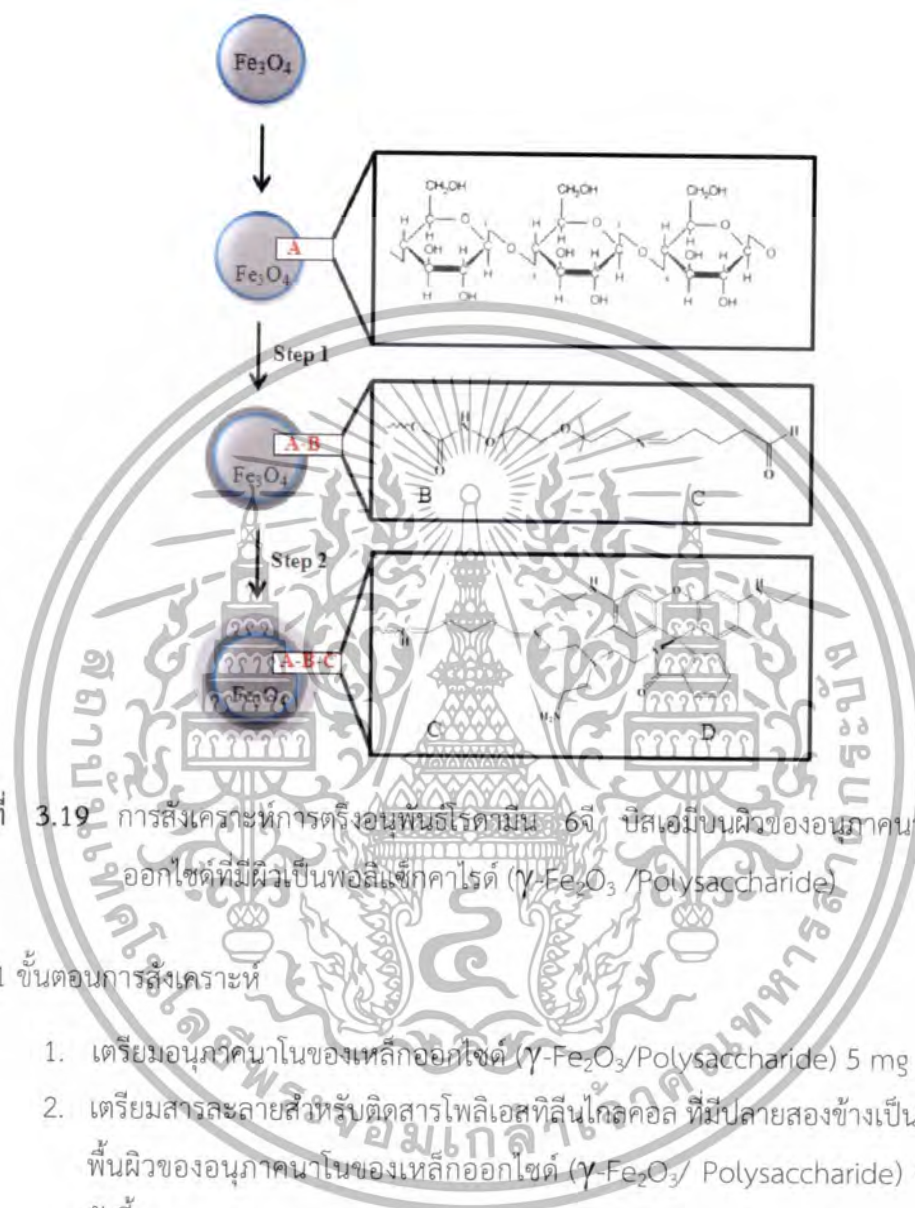


รูปที่ 3.18 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของสารโรดามีน 6จี (Rhodamine 6G) และอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (Rhodamine 6G derivative)

จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer ที่ตำแหน่งเลขคลื่น (Wavenumber)  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังรูปที่ 3.18 พบแถบการดูดกลืนเกิดขึ้นที่บริเวณเลขคลื่น  $3344\text{ cm}^{-1}$  ในผงตัวอย่างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนซึ่งสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ N-H stretching พบโหมดการสั่น asymmetric C-H stretching และ C-H stretching ที่บริเวณเลขคลื่น  $2964$  และ  $2857\text{ cm}^{-1}$  [86, 87] เมื่อพิจารณาโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1664\text{ cm}^{-1}$  พบว่าสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ C=O stretching ซึ่งเกิดมาจาก  $\nu_{\text{lactam}}$  ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน [86] ส่วนบริเวณเลขคลื่นที่ตำแหน่ง  $1617$  และ  $1418\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับโหมดการสั่นของ C=C stretching (aromatic) พบโหมดการสั่น C-N stretching ที่ตำแหน่ง  $1310-1240\text{ cm}^{-1}$  และที่ตำแหน่ง  $1367\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับโหมดการสั่นของ CH<sub>3</sub> bending และ asymmetric CH<sub>3</sub> bending ตามลำดับ พบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1266\text{ cm}^{-1}$  และช่วงของเลขคลื่น  $1084-812\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะโหมดการสั่นของ C-O stretching และ C-O-C stretching ตามลำดับ นอกจากนี้ยังตรวจพบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $742\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะโหมดการสั่นของ N-H primary and secondary amine โดยทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่ารูปแบบการดูดกลืนรังสี IR ที่ได้สามารถยืนยันลักษณะโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / Polysaccharide)



รูปที่ 3.19 การสังเคราะห์การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีผิวเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / Polysaccharide)

#### 3.5.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์

1. เตรียมอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide) 5 mg (200  $\mu\text{l}$ )
2. เตรียมสารละลายสำหรับติดสารโพลีเอซทิลีนไกลคอล ที่มีปลายสองข้างเป็นหมู่เอมีนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / Polysaccharide) ตามขั้นตอนดังนี้
  - (1) EDC ความเข้มข้น 3.2 M ในสารละลาย 250 ไมโครลิตร MES buffer; pH 5
  - (2) NHS ความเข้มข้น 1.6 M ในสารละลาย 250 ไมโครลิตร MES buffer; pH 5
  - (3) PEG bis (amine) 3.2 M ในสารละลาย 500 ไมโครลิตร MES buffer; pH 5
3. ทำการผสมสารละลาย EDC, NHS และอนุภาคเหล็กออกไซด์ (MNP/PMMA-OH) และนำไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิคด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic Bath) เป็นเวลา 30 นาที
4. ทำการเติม PEG bis (amine) ที่เตรียมไว้ดังข้อที่ 2 Sonicated เป็นเวลา 30 นาที และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่การหมักด้วยเครื่องเขย่าผสมสารชนิดหมุน (rotation) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

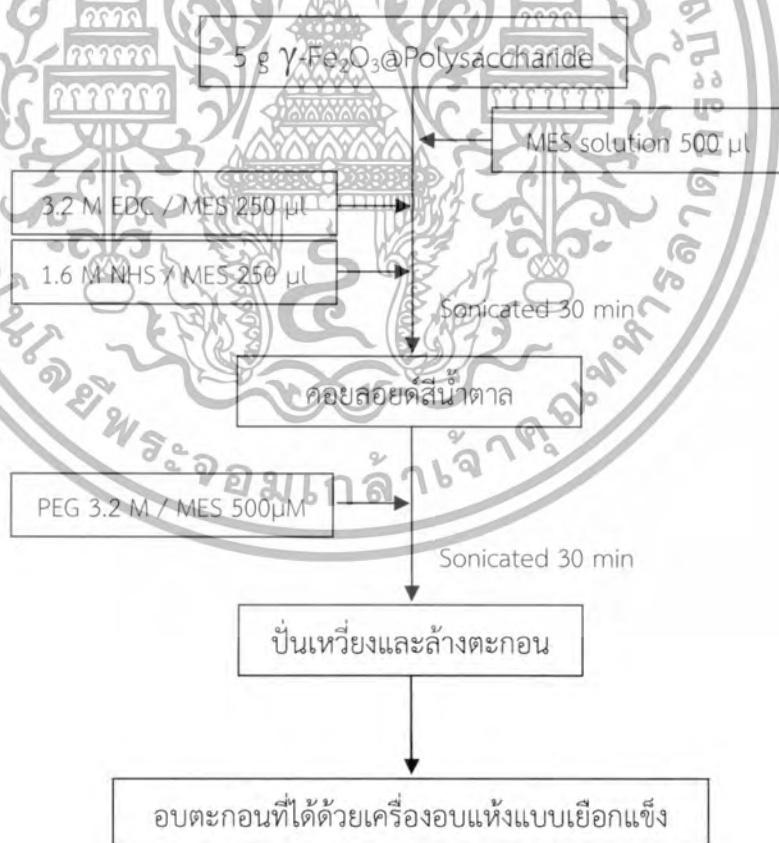
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ทำการแยกอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Polysaccharide /PEG bis (amine)) โดยการนำใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงพร้อมล้างอนุภาคด้วยน้ำปราศจากไอออน
6. นำตะกอนอนุภาคที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงเข้าเครื่องอบแห้งแบบเยือกแข็ง
7. เตรียมอนุภาคแม่เหล็ก  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Polysaccharide /PEG bis (amine) 1 mg
8. เตรียม 5 % GA 100  $\mu\text{L}$  (0.053  $\mu\text{M}$ , 5.3  $\mu\text{g}$ )  
จาก 25 % wt GA 20  $\mu\text{L}$  + water for irrigation 80  $\mu\text{L}$  >>>> 5 % GA 100  $\mu\text{L}$
9. นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อที่ 8 ปริมาณ 100 ไมโครลิตร ผสมเข้ากับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (MNP/PMMA-COOH/PEG) 1 mg บ่มของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่องเขย่าผสมสารชนิดหมุน
10. ทำการแยกโมเลกุลของ GA ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกจากอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide/PEG bis (amine)) โดยการนำใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง
11. เตรียมสารละลายสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ที่ความเข้มข้น 1 mg/ml ในตัวทำละลายผสม MeOH : DI water (2:8)
12. นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อที่ 11 ผสมเข้ากับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide/PEG bis (amine)/GA) 1 mg บ่มของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องเขย่าผสมสารชนิดหมุน
13. แยกโมเลกุลของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกจากอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโน ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Polysaccharide/ PEG bis (amine)/GA) โดยใช้อุปกรณ์ Magnetic separator (ดังรูปที่ 3.20) และเครื่องปั่นเหวี่ยง พร้อมล้างอนุภาคด้วยน้ำปราศจากไอออนและเมทานอล
14. นำตะกอนอนุภาคที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงเข้าเครื่องอบแห้งแบบเยือกแข็ง
15. นำผงที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy), วิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM), วิเคราะห์ทดสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

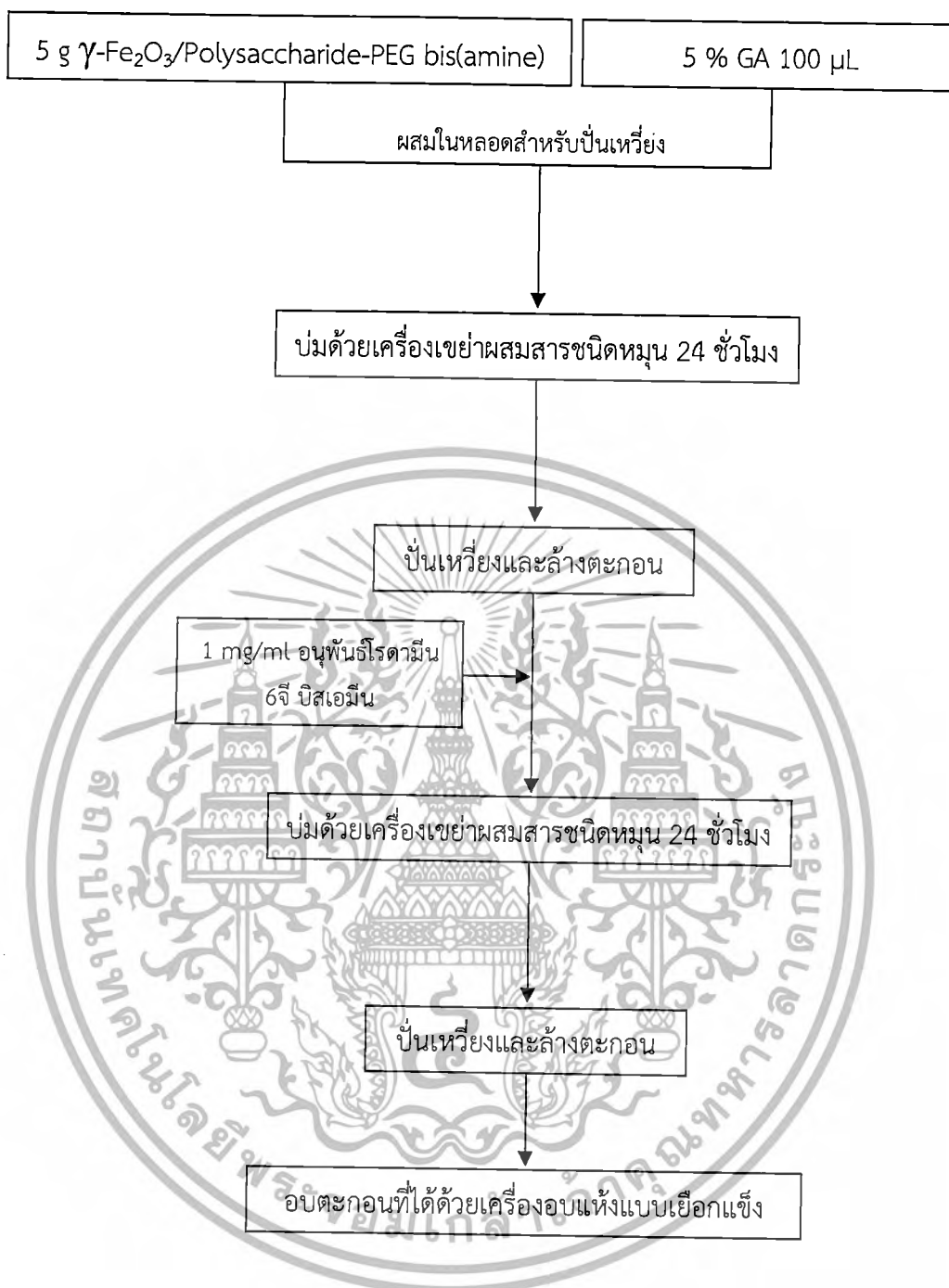


รูปที่ 3.20 อุปกรณ์สำหรับแยกโมเลกุลของสารเรืองแสงที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.21 แผนภาพสรุปขั้นตอนการติดโพลีเอทิลีนไกลคอล บิสเอมีน (PEG bis(amine)) บนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.22 แผนภาพสรุปขั้นตอนการติดอนุพันธ์โรตาไมน 6 จี บิโอสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

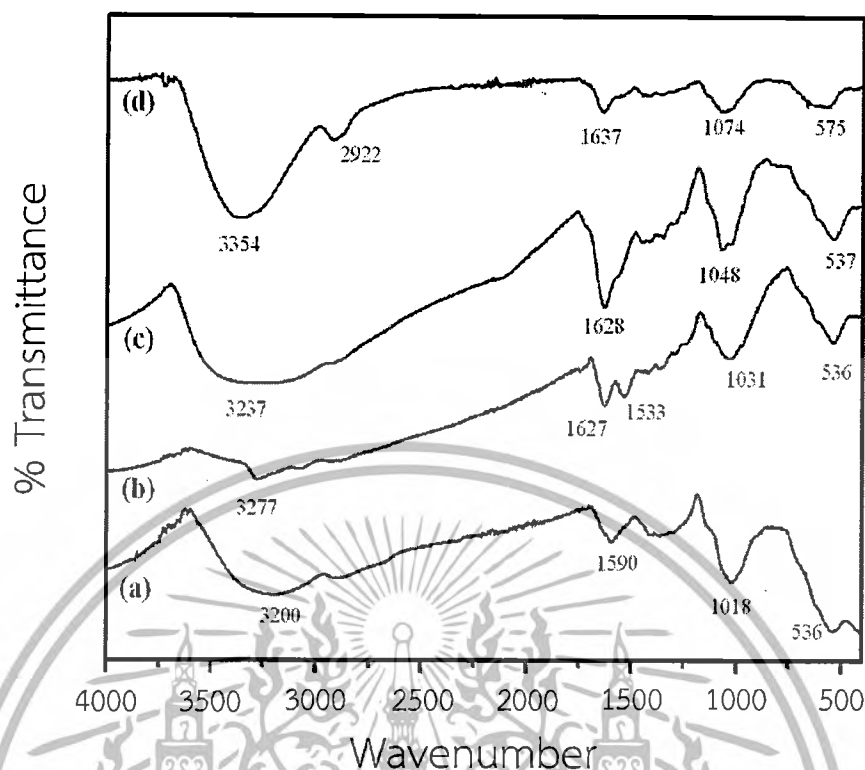
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.2 การวิเคราะห์ทดสอบลักษณะเฉพาะ

#### 1. FT-IR ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

นำผงอนุภาคที่ผ่านการสังเคราะห์มาทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันต่างขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectra) ด้วยเครื่อง Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer โดยทำการตรวจสอบที่บริเวณเลขคลื่น (Wavenumber)  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 3.23 จากผลการทดลองทุกอย่างตรงตรวจพบแถบการสั่นของโมเลกุลของเหล็ก (a) ซึ่งเป็นแถบการสั่นของ Fe-O bending band ที่บริเวณเลขคลื่น  $536-575\text{ cm}^{-1}$  สำหรับตัวอย่างอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเตรียมผิว พบโหมดการสั่นของโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นแถบการสั่นของ O-H stretching vibration band ( $\nu_1$  และ  $\nu_3$ ) ในช่วง  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  และโหมดการสั่นของ H-O-H bending band ( $\nu_1$ ) ที่เลขคลื่น  $1616\text{ cm}^{-1}$  จากนั้นนำอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ไปผ่านการเตรียมผิวด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG bis(amine)) ที่กลายเป็นหมู่เอมีนทั้งสองด้าน พบการดูดกลืนในบริเวณสำคัญ โดยสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ N-H stretching ที่บริเวณเลขคลื่น  $3277\text{ cm}^{-1}$  [86] ตรวจพบโหมดการสั่นที่ตำแหน่ง  $3072\text{ cm}^{-1}$  และ  $2876\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ asymmetric C-H stretching และ C-H stretching [86, 87] พบโหมดการสั่นที่บริเวณ  $1632, 1531\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับโหมดการสั่นของ  $-\text{NH}_2$  bending ซึ่งเป็นของหมู่ฟังก์ชันเอมีนซึ่งเกิดจากพอลิเอทิลีนไกลคอล เมื่อพิจารณาจากโหมดการสั่นที่พบดังกล่าวทำให้สามารถระบุได้ว่าสามารถเตรียมผิวอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG bis(amine)) ได้ (b)

ต่อมาทำการติดตามเชื่อมกอลลูตารัลดีไฮด์ (c) พบโหมดการสั่นของโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นแถบการสั่นของ O-H stretching vibration band ( $\nu_1$  และ  $\nu_3$ ) ในช่วง  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  และโหมดการสั่นของ H-O-H bending band ( $\nu_1$ ) ที่เลขคลื่น  $1628\text{ cm}^{-1}$  พบพีกของ C-O stretching ที่ตำแหน่ง  $1048\text{ cm}^{-1}$  จากโหมดการสั่นที่พบดังกล่าวทำให้สามารถระบุได้ว่าสามารถติดตามเชื่อมกอลลูตารัลดีไฮด์ บนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอลได้ จากนั้นทำการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (c) ดังกล่าวพบโหมดการสั่นของ N-H stretching ที่  $3354\text{ cm}^{-1}$  พบโหมดการสั่น asymmetric C-H stretching และ C-H stretching ที่บริเวณเลขคลื่น  $2964$  และ  $2857\text{ cm}^{-1}$  [87] พบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1637$  ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ C=O stretching ซึ่งเกิดมาจาก  $\nu_{\text{lactam}}$  ของ อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมี [86] และช่วงของเลขคลื่น  $1074\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะโหมดการสั่นของ C-O stretching โดยทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นสรุปได้ว่ารูปแบบการดูดกลืนรังสี IR ที่ได้สามารถยืนยันลักษณะโครงสร้างและหรือหมู่ฟังก์ชันของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ได้

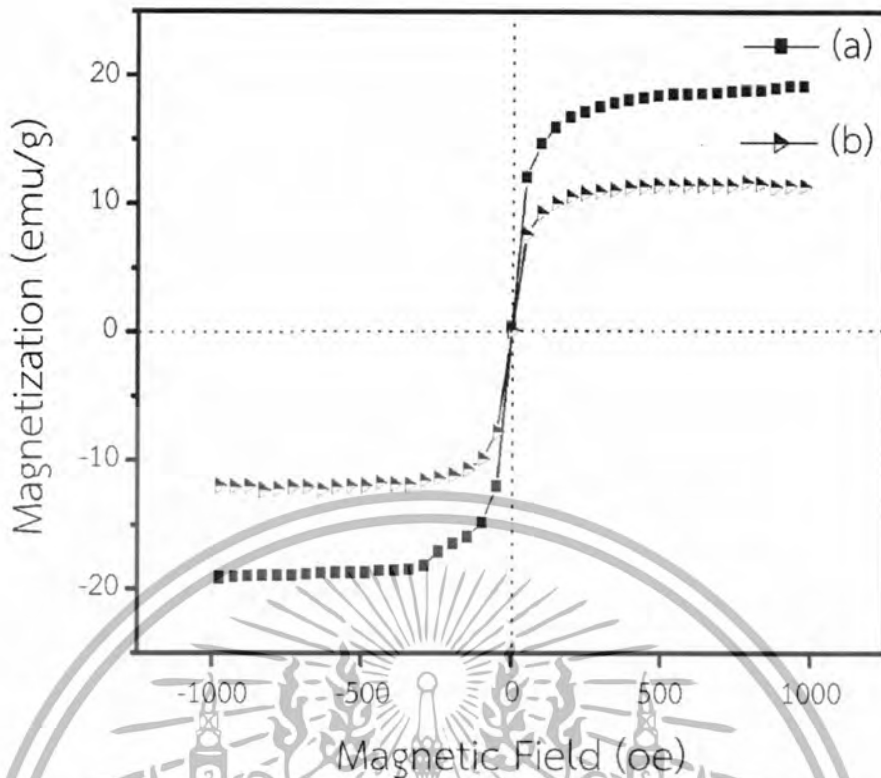


รูปที่ 3.23 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของ (a) อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (b) เมื่อถูกเตรียมผิวด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล บิสเอมีน (c) เมื่อถูกเตรียมผิวด้วยกลูตาร์ลดีไฮด์ และ (d) เมื่อถูกเตรียมผิวด้วยการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

## 2. VSM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

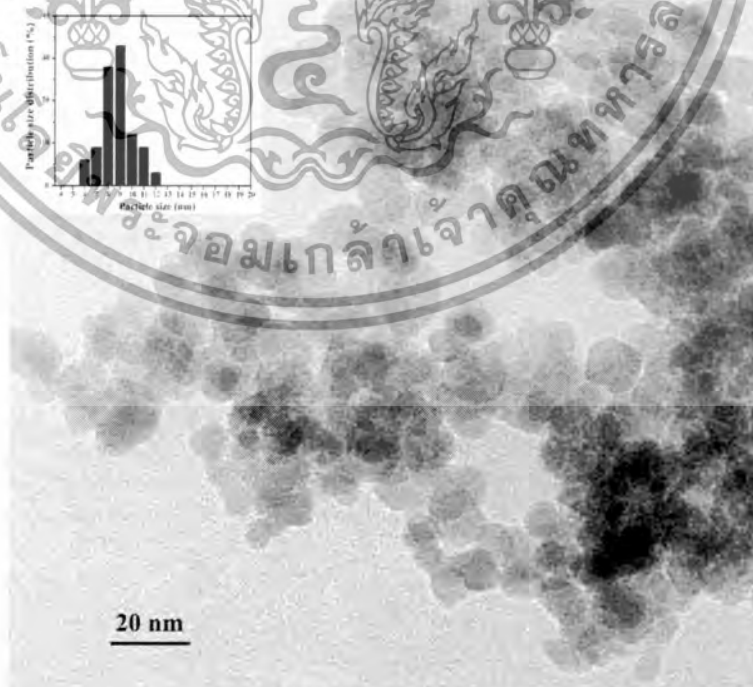
นำผงอนุภาคของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) และผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ มาทำการวิเคราะห์ทดสอบสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) จากนั้นนำค่าที่ได้มาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกเนไทเซชัน (Magnetization) กับค่าสนามแม่เหล็กภายนอก (Magnetic Field) หรือวงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (Magnetic Hysteresis Loop) แสดงดังรูปที่ 3.24 จากกราฟแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) และเมื่อผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ยังคงแสดงสมบัติทางสารแม่เหล็กแบบชนิดพาราแมกเนติก โดยมีลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสที่เรียวและแคบ ซึ่งอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) และเมื่อผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์มีค่าแมกเนไทซ์อิมิตีว (Ms) เท่ากับ 19.213 และ 12.140 emu/g ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.24 ค่าฮิสเทอริซิสแม่เหล็ก (Magnetic Hysteresis Loop) ของ (a) อนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่มีผิวเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) และ (b) เม็ดตรงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

3. TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

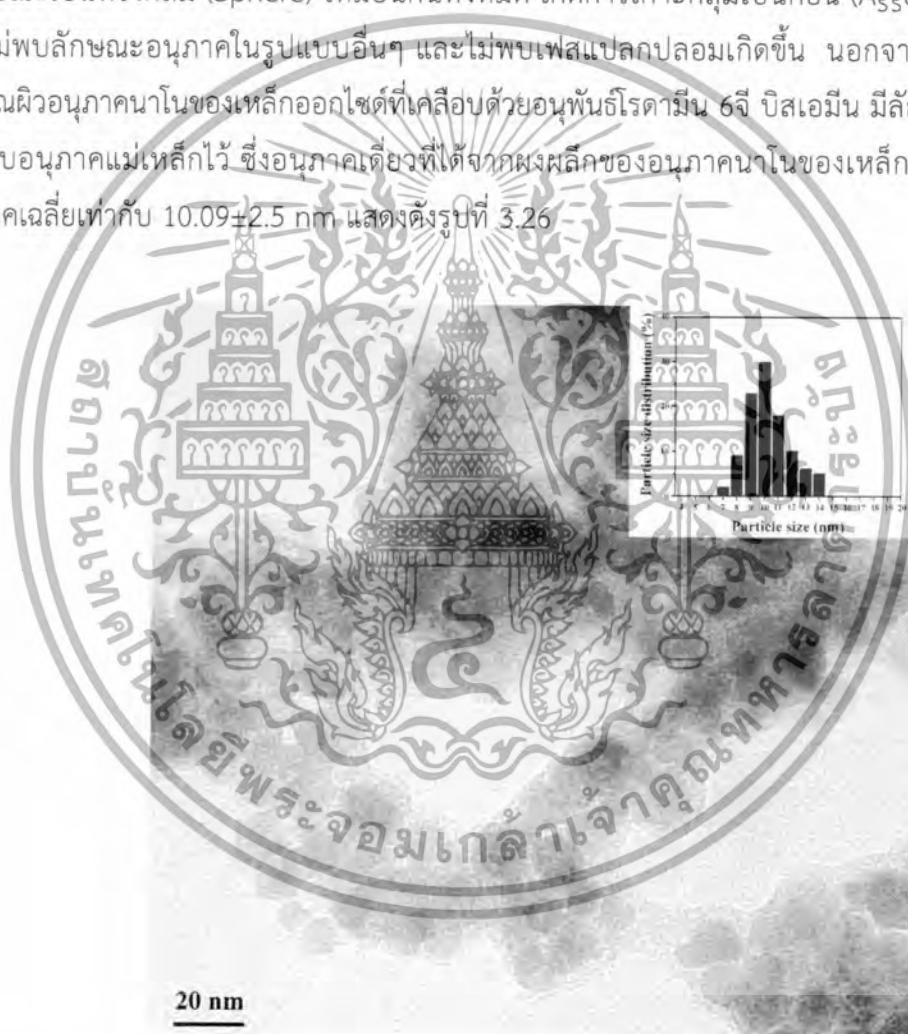


รูปที่ 3.25 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide) ที่นำมา

ศึกษาที่อุณหภูมิต่ำ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำผงที่ผ่านกระบวนการต่างๆมาทำการวิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จากรูปที่ 3.25 พบผลึกอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีพื้นผิวเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ที่นำมาศึกษาประกอบไปด้วยอนุภาคที่เป็นอนุภาคเดี่ยว มีลักษณะเป็นทรงกลม (Sphere) เหมือนกันทั้งหมด โดยไม่พบลักษณะอนุภาคในรูปแบบอื่นๆ และไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งอนุภาคเดี่ยวที่ได้จากผลผลึกอนุภาคแม่เหล็ก มีอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $8.639 \pm 2.5$  nm เกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อน (Agglomerated)

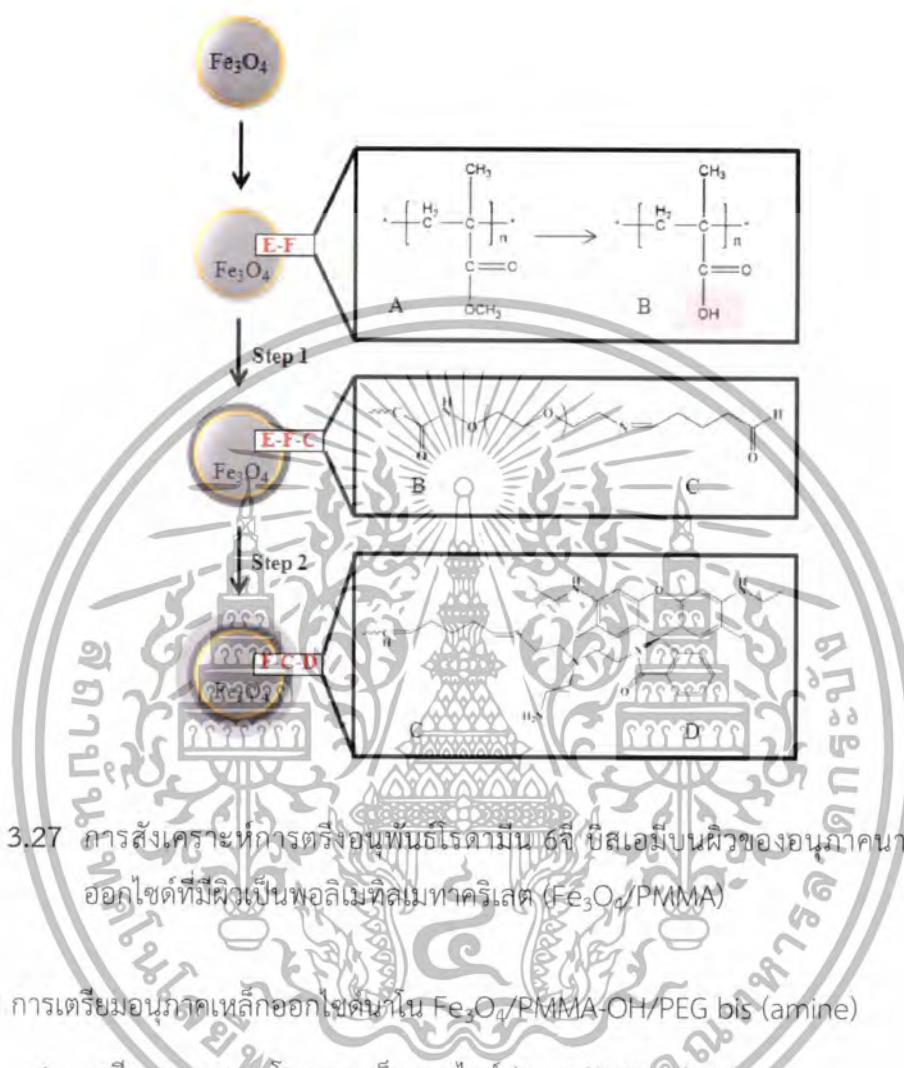
ต่อมาทำศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมี พบว่าผลึกอนุภาคแม่เหล็กประกอบไปด้วยอนุภาคที่เป็นอนุภาคเดี่ยว มีลักษณะเป็นทรงกลม (Sphere) เหมือนกันทั้งหมด เกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อน (Agglomerated) โดยไม่พบลักษณะอนุภาคในรูปแบบอื่นๆ และไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าบริเวณผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมี มีลักษณะมีสารเคลือบอนุภาคแม่เหล็กไว้ ซึ่งอนุภาคเดี่ยวที่ได้จากผลผลึกของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นี้มีอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $10.09 \pm 2.5$  nm แสดงดังรูปที่ 3.26



รูปที่ 3.26 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide) เมื่อผ่านการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ที่อุณหภูมิห้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 การตรึงอนุพันธ์โรดามิน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$ )



รูปที่ 3.27 การสังเคราะห์การตรึงอนุพันธ์โรดามิน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่มีผิวเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$ )

#### 3.6.1 การเตรียมอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโน $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA-OH/PEG bis(amine)}$

1. เตรียมอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$ ) 5 mg
2. เตรียมสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ LiOH ความเข้มข้น 0.25 M ตามขั้นตอนดังนี้
  - (1) ทำการชั่งสารลิเทียมไฮดรอกไซด์ ใส่บีกเกอร์ ขนาด 500 ml ที่แห้งสนิทตามสัดส่วนที่คำนวณได้ ด้วยเครื่องชั่งสารดิจิทัลทศนิยม 4 ตำแหน่ง
  - (2) เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ที่ชั่งสารไว้
  - (3) นำไปปั่นจนจนสารผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมดจะได้สารละลายใส
3. นำอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA}$ ) ผสมกับสารละลาย LiOH ความเข้มข้น 0.25 M พร้อมปั่นจนตลอดเวลา เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในสถานะที่มีก๊าซไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ทำการแยกอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA-OH}$ ) โดยการนำใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง พร้อมล้างอนุภาคด้วยน้ำปราศจากไอออนและethanol ทำการวัด pH ของสารละลายจนได้สารละลายที่เป็นกลาง ( $\text{pH} = 7$ )
5. นำตะกอนอนุภาคที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงเข้าเครื่องอบแห้งแบบเยือกแข็ง
6. เตรียมสารละลายสำหรับติดสารพอลิเอทิลีนไกลคอล ที่มีปลายสองข้างเป็นหมู่เอมีนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA-OH}$ ) ตามขั้นตอนดังนี้
  - (1) EDC ความเข้มข้น 3.2 M ในสารละลาย 250 ไมโครลิตร MES buffer;  $\text{pH} 5$
  - (2) NHS ความเข้มข้น 1.6 M ในสารละลาย 250 ไมโครลิตร MES buffer;  $\text{pH} 5$
  - (3) PEG bis (amine) 3.2 M ในสารละลาย 500 ไมโครลิตร MES buffer;  $\text{pH} 5$
7. ทำการผสมสารละลาย EDC, NHS และอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (MNP/PMMA-OH) และนำไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิกด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (ultrasonic bath) เป็นเวลา 30 นาที
8. ทำการเติม PEG bis (amine) ที่เตรียมไว้ตั้งข้อที่ 6 Sonicated เป็นเวลา 30 นาที และทำการหมุนด้วยเครื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
9. ทำการแยกอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (MNP/PMMA-OH/PEG bis (amine)) โดยการนำใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงพร้อมล้างอนุภาคด้วยน้ำปราศจากไอออน
10. นำตะกอนอนุภาคที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงเข้าเครื่องอบแห้งแบบเยือกแข็ง
11. นำผงที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy), วิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope TEM), วิเคราะห์ทดสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

### 3.6.2 การยึดติดสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA/PEG bis (amine)}$ )

1. เตรียมอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMMA-COOH/PEG bis (amine)}$  1 mg
2. เตรียม 5 % GA 100  $\mu\text{L}$  (0.053  $\mu\text{M}$ , 5.3  $\mu\text{g}$ )

จาก 25 % wt GA 20  $\mu\text{L}$  + water for irrigation 80  $\mu\text{L}$  >>>> 5 % GA 100  $\mu\text{L}$

3. นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อที่ 2 ปริมาณ 100 ไมโครลิตร ผสมเข้ากับอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (MNP/PMMA-COOH/PEG) 1 mg บ่มของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่องเขย่าผสมสารชนิดหมุน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ทำการแยกโมเลกุลของ GA ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกจากอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (MNP/PMMA-OH/PEG bis (amine)) โดยการนำใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง
5. เตรียมสารละลายสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ที่ความเข้มข้น 1 mg/ml ในตัวทำละลายผสม MeOH : DI water (2:8)
6. นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อที่ 5 ผสมเข้ากับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ MNP/PMMA-COOH/PEG 1 mg ป่มของผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่องเขย่าผสมสารชนิดหมุน
7. แยกโมเลกุลของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกจากอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโน (MNP/PMMA-OH/PEG bis (amine)) โดยใช้อุปกรณ์ magnetic separator (ดังรูปที่ 3.20) และเครื่องปั่นเหวี่ยง พร้อมล้างอนุภาคด้วยน้ำปราศจากไอออนและแมททานอล
8. นำตะกอนอนุภาคที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงเข้าเครื่องอบแห้งแบบเยือกแข็ง
9. นำผงที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทดสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy), วิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope TEM), วิเคราะห์ทดสอบคุณสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

### 3.6.3 การวิเคราะห์ทดสอบลักษณะเฉพาะ

1. FT-IR ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

นำผงอนุภาคที่ผ่านการสังเคราะห์มาทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectra) ด้วยเครื่อง Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer โดยทำการตรวจสอบที่บริเวณเลขคลื่น (Wavenumber)  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 3.28 จากรูปทุกตัวอย่างตรวจพบแถบการสั่นของโมเลกุลของเหล็ก ซึ่งเป็นแถบการสั่นของ Fe-O bending band ที่บริเวณเลขคลื่น  $540-570\text{ cm}^{-1}$  สำหรับอนุภาคนาโนที่ไม่ผ่านการเคลือบ พบโหมดการสั่นของโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นแถบการสั่นของ O-H stretching vibration band ( $\mathbf{V}_1$  และ  $\mathbf{V}_3$ ) ในช่วง  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  และโหมดการสั่นของ H-O-H bending band ( $\mathbf{V}_1$ ) ที่เลขคลื่น  $1616\text{ cm}^{-1}$

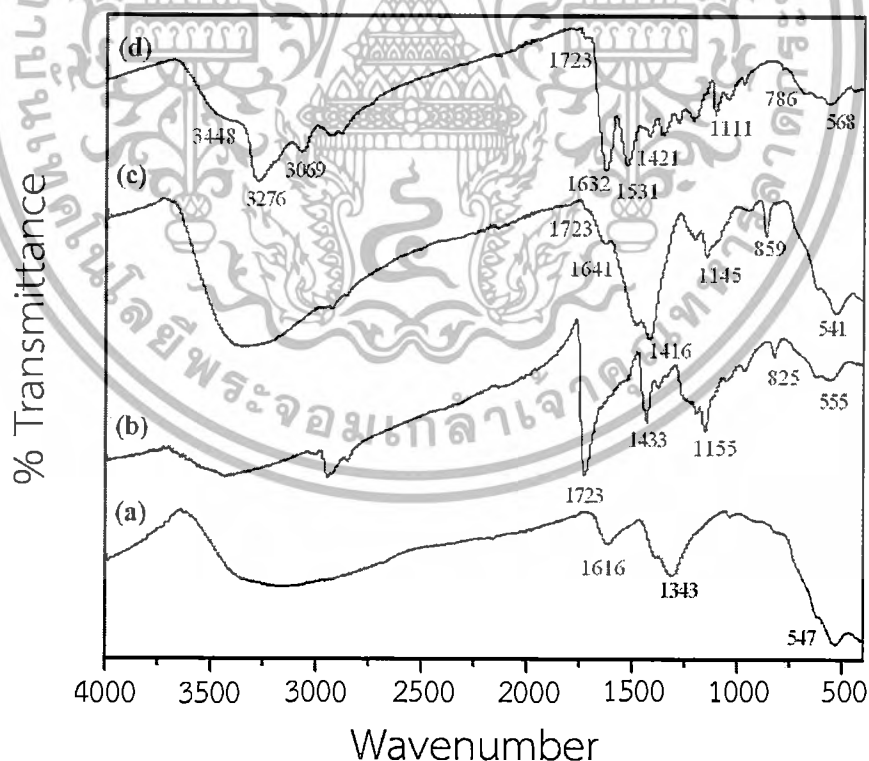
เมื่ออนุภาคแม่เหล็ก ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ผ่านกระบวนการเคลือบด้วยพอลิเมทิลเมตะคิเลท (PMMA) พบโหมดการสั่นของ asymmetric C-H stretching และ C-H stretching ที่บริเวณช่วงของเลขคลื่น  $2969$  และ  $2853\text{ cm}^{-1}$  [87] พบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1738\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้ว

สอดคล้องกับโหมดการสั่นของ C=O stretching ซึ่งเกิดมาจากหมู่เอสเทอร์ของ PMMA [88]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนบริเวณเลขคลื่นที่ตำแหน่ง  $1433\text{ cm}^{-1}$  และตำแหน่ง  $1367\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับโหมดการสั่นของ  $\text{CH}_3$  bending และ asymmetric  $\text{CH}_3$  bending ตามลำดับ [1, 3] นอกจากนี้ยังตรวจพบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1216\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะโหมดการสั่นของ C-O stretching [88,89] โดยทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นเป็นรูปแบบการดูดกลืนรังสี IR ที่เป็นลักษณะเฉพาะอันเกิดจาก PMMA แต่เมื่อพิจารณาแล้วยังคงพบโหมดการสั่นของ Fe-O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $546\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะรูปแบบของตัวอย่างแม่เหล็ก ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) นั้นแสดงให้เห็นว่า PMMA สามารถเคลือบติดกับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ได้

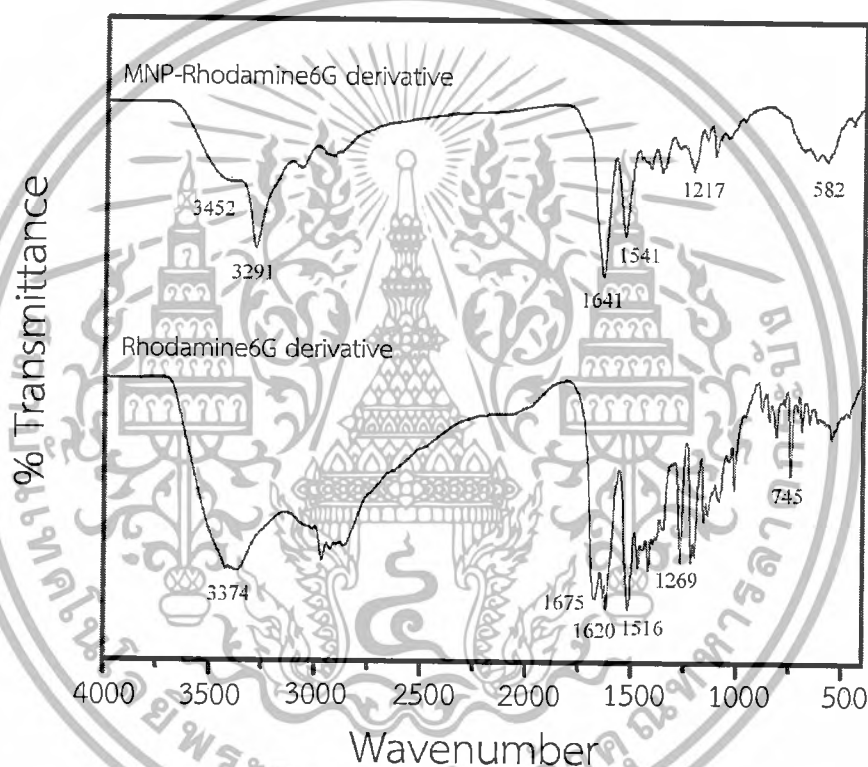
จากนั้นเมื่อพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสี IR ของตัวอย่างแม่เหล็กเคลือบ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PMMA) ที่ผ่านขั้นตอนการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก พบว่าพีกที่เกิดขึ้นมีลักษณะต่างกับพีกของตัวอย่าง SPION-PMMA กล่าวคือ พบพีกที่ตำแหน่ง  $1641\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับโหมดการสั่นของ C=O stretching [88] ส่วนบริเวณเลขคลื่นที่ตำแหน่ง  $1494\text{ cm}^{-1}$  และตำแหน่ง  $1416\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับโหมดการสั่นของ  $\text{CH}_3$  bending และ asymmetric  $\text{CH}_3$  bending ตามลำดับ ส่วนบริเวณเลขคลื่น  $1203$  และ  $1145\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับโหมดการสั่นของ C-O stretching และ C-O-C stretching จากการพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสี IR ของตัวอย่าง  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PMMA-COOH พบว่าสามารถเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกได้



รูปที่ 3.28 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของ (a) อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (b) เมื่อผ่านกระบวนการเคลือบด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (c) การเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันให้เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกและ (d) หมู่เอมีนด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล บิสเอมีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นเมื่อตัวอย่างที่ผ่านการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอกซิลิกแล้ว ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PMMA-COOH}$ ) นำไปติดสารเชื่อมต่อก็คือโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่ปลายเป็นหมู่เอมีนทั้งสองด้าน พบการดูดกลืนในบริเวณสำคัญ โดยสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ N-H stretching ที่บริเวณเลขคลื่น 3447 และ  $3276\text{ cm}^{-1}$  [87] ตรวจพบโหมดการสั่นที่ตำแหน่ง  $3072\text{ cm}^{-1}$  และ  $2876\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ asymmetric C-H stretching และ C-H stretching [87] พบโหมดการสั่นที่บริเวณ  $1632, 1531\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับโหมดการสั่นของ  $-\text{NH}_2$  bending [90] ซึ่งเป็นของหมู่ฟังก์ชันเอมีนซึ่งเกิดจาก PEG และ โหมดการสั่นของ C-O-C stretching ที่ตำแหน่ง  $1111\text{ cm}^{-1}$  เมื่อพิจารณาจากโหมดการสั่นที่พบดังกล่าวทำให้สามารถระบุได้ว่าสามารถติดตัวเชื่อมต่อกับหรือ PEG เข้ากับอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ได้



รูปที่ 3.29 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR Spectrum) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และเมื่อผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

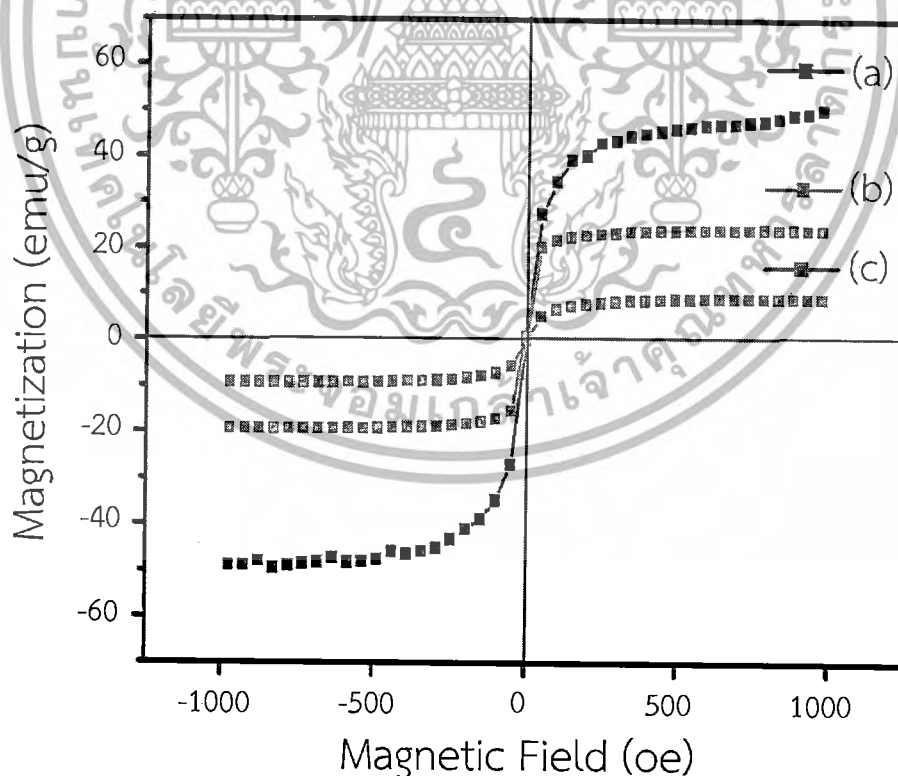
จากนั้นทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันต่างของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectra) ด้วยเครื่อง Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer ผลการตรวจวัดแสดงดังรูปที่ 3.29 โดยพบโหมดการสั่นของ N-H stretching ที่  $3291\text{ cm}^{-1}$  พบโหมดการสั่น asymmetric C-H stretching และ C-H stretching ที่บริเวณเลขคลื่น  $2964$  และ  $2857\text{ cm}^{-1}$  [87] พบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1641\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ C=O stretching ซึ่งเกิดมาจาก  $\text{V}_{\text{lactam}}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการวิจัยเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด ไม่ว่ากรณิดุจกั้ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน [86] พบโหมดการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น  $1541\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วสอดคล้องกับโหมดการสั่นของ N-H bending vibration (secondary amines) และช่วงของเลขคลื่น  $1074\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะโหมดการสั่นของ C-O stretching พิจารณาที่บริเวณเลขคลื่น  $582\text{ cm}^{-1}$  พบแถบการสั่นของ Fe-O bending band โดยทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นสรุปได้ว่ารูปแบบการดูดกลืนรังสี IR ที่ได้ สามารถยืนยันลักษณะโครงสร้างและหรือหมู่ฟังก์ชันของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ได้

## 2. VSM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ที่ถูกเตรียมผิวด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแมกเนไทเซชัน (Magnetization) กับค่าสนามแม่เหล็กภายนอก (Magnetic Field) หรือวงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (Magnetic Hysteresis Loop) ของอนุภาคเหล็กออกไซด์ก่อนผ่านกระบวนการเตรียมผิวด้วยวัสดุต่างๆ และเมื่อผ่านกระบวนการเคลือบผิวด้วยอนุภาคเหล็กออกไซด์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) และผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ พบว่าอนุภาคแม่เหล็กที่เมื่อเคลือบด้วยสารต่างกัน มีวงฮิสเทอรีซิสเร็วและแคบเช่นเดียวกัน แสดงพฤติกรรมบ่งชี้ว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์มีสมบัติทางสารแม่เหล็กชนิดพาราอังกิววด โดยมีค่าแมกเนไทเซชันอิ่มตัว ( $M_s$ ) เท่ากับ 49.940, 24.211 และ 9.307 emu/g ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 3.30

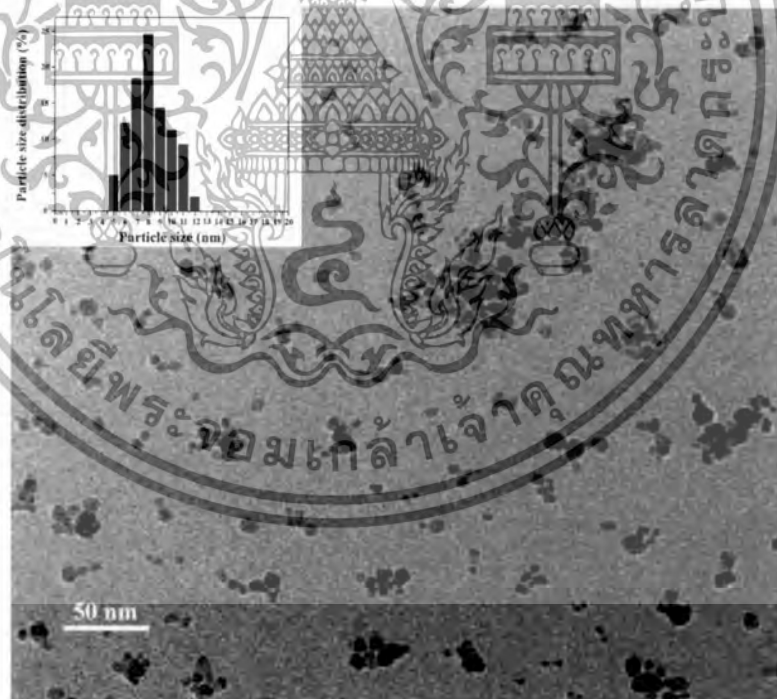


รูปที่ 3.30 ค่าฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (Magnetic Hysteresis Loop) ของ (a) อนุภาคแม่เหล็ก (b) ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต และ (c) อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

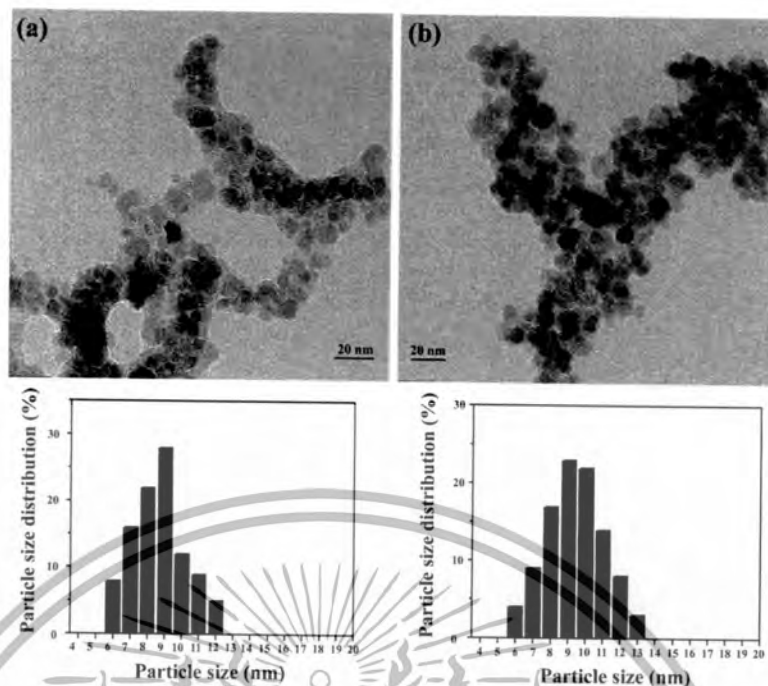
### 3. TEM ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

นำผงที่ผ่านกระบวนการต่างๆ มาทำการวิเคราะห์ทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จากรูปที่ 3.31 พบว่าผงผลึกอนุภาคแม่เหล็กที่นำมาศึกษาประกอบไปด้วยอนุภาคที่เป็นอนุภาคเดี่ยวมีลักษณะเป็นทรงกลม (Sphere) เหมือนกันทั้งหมด โดยไม่พบลักษณะอนุภาคในรูปแบบอื่นๆและไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งอนุภาคเดี่ยวที่ได้จากผลึกอนุภาคแม่เหล็กมีอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $8.6 \pm 3$  nm ไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน (Agglomerated) ต่อมาเมื่อมีการศึกษาการเตรียมพื้นผิวด้วยด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตและตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ พบว่าทุกตัวอย่างประกอบไปด้วยอนุภาคที่เป็นอนุภาคเดี่ยว มีลักษณะเป็นทรงกลม (Sphere) เหมือนกันทั้งหมด โดยไม่พบลักษณะอนุภาคในรูปแบบอื่นๆ และเกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อน (Agglomerated) ซึ่งอนุภาคเดี่ยวที่ได้จากผลึกอนุภาคแม่เหล็กมีอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $8.7 \pm 3$  nm และ  $9.3 \pm 3$  nm จากนั้นทำการเติมไอออนปรอทเพื่อศึกษาลักษณะที่เกิดขึ้นโดยพบว่าเกิดลักษณะสารเคลือบอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ไว้ซึ่งลักษณะที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการที่อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์มีการดักจับไอออนปรอทเกิดขึ้น

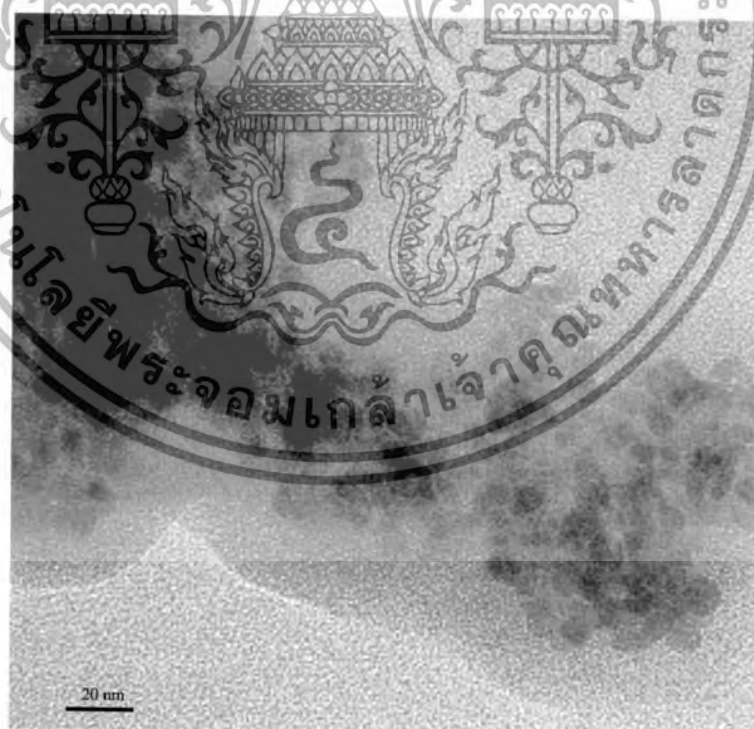


รูปที่ 3.31 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.32 (a) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโนที่นำมาผ่านกระบวนการปรับปรุงผิวด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต และ (b) ตรึงด้วยอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีนที่อุณหภูมิห้อง

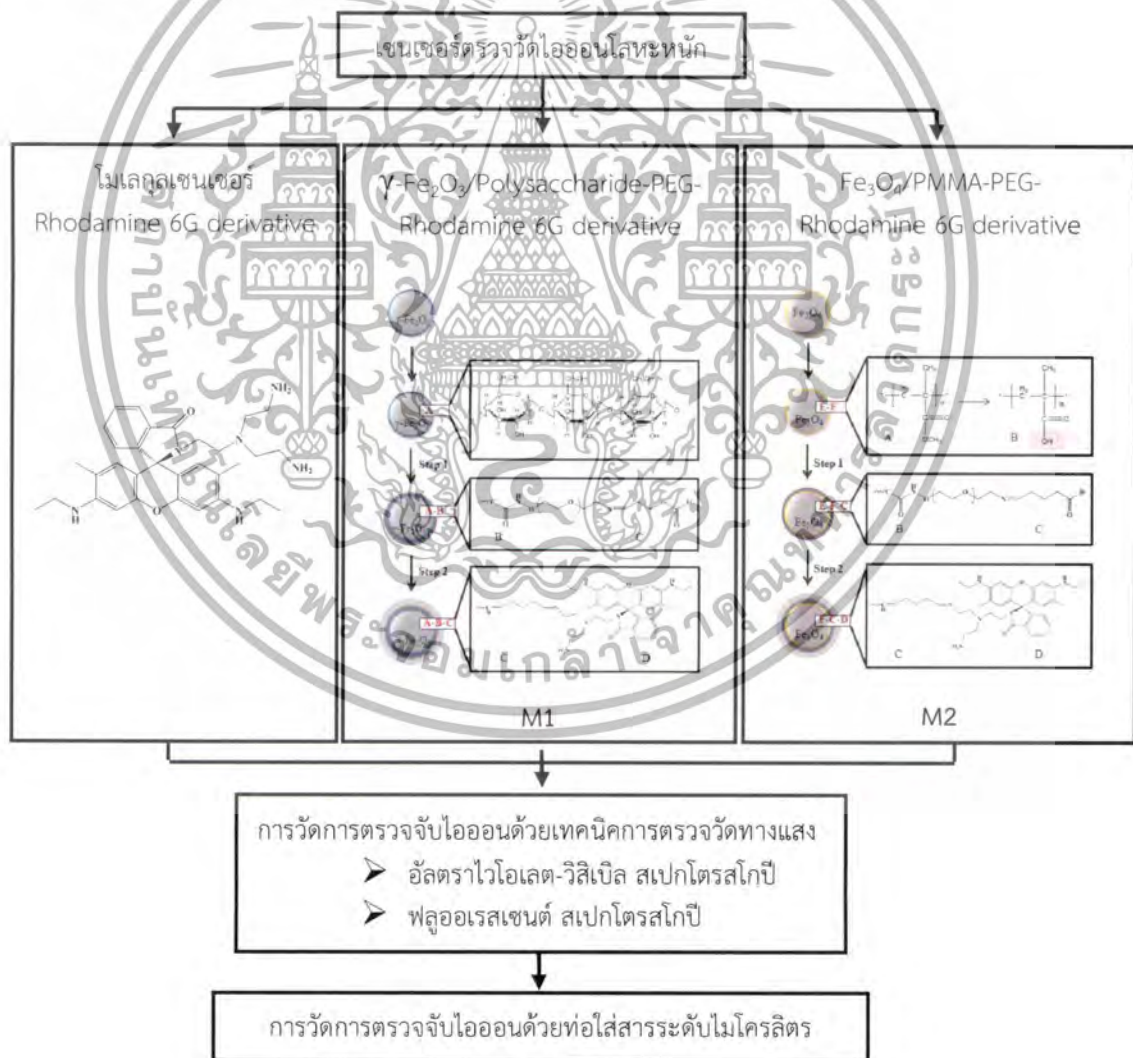


รูปที่ 3.33 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เคลือบอนุพันธ์วิตามิน 6จี บิสเอมีน เมื่อมีการเติมไอออนปรอท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4 การตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสง

บทที่ 4 กล่าวถึงการวัดการตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสง รวมถึงอธิบายผลและวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการทดสอบความสามารถในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ตามขั้นตอนต่างๆ ในน้ำปราศจากไอออนด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) จากนั้นทำการทดสอบวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร เพื่อทดสอบสารปริมาณน้อย และศึกษาการเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรวมตรึงอนุภาคนาโนไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก



**รูปที่ 4.1** แผนภาพโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน, การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ และการศึกษาการตรวจวัดไอออนโลหะหนักในน้ำด้วยเทคนิคทางแสง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

4.1.1. การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย

##### วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่ความเข้มข้น 1 mM ในตัวทำละลายผสมเมทานอลต่อละลายน้ำปราศจากไอออน (3 : 7) ดังตารางที่ 4.1
2. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของไอออนโลหะ 16 ชนิด เข้มข้น 10 mM ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน ดังตารางที่ 4.2
3. นำสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายของโลหะและทำรีเอเจนต์แบลงค์โดยใช้น้ำปราศจากไอออนแทนไอออนโลหะ เจือจางสารละลายให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ ใน vial ขนาด 4 mL โดยกำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในการวัดด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี มีค่าเท่ากับ 10  $\mu$ M และความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในการวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี มีค่าเท่ากับ 2 และ 5  $\mu$ M
4. เขย่าเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและเทคนิคการวัดสเปกตรัมการฟลูออเรสเซนซ์ โดยสแกนที่ความยาวคลื่น 200-800 nm
5. บันทึกผลการทดลอง
6. นำผลที่ได้มา overlay และสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law

โดยในการเจือจางสารละลายต้องจำไว้ว่าเป็นการเติมตัวทำละลายลงไปเพิ่มแต่จำนวนโมลของตัวถูกละลายเท่าเดิม ดังนั้นในการคำนวณจึงยึดหลักที่ว่า

จำนวนโมลของตัวถูกละลายก่อนเจือจาง = จำนวนโมลของตัวถูกละลายหลังเจือจาง  
จากหลักดังกล่าวได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 1$$

เมื่อ  $C_1$  และ  $C_2$  = ความเข้มข้นของสารละลายก่อนเจือจางและหลังเจือจางตามลำดับ  
(หน่วยความเข้มข้นเดียวกัน)

$V_1$  และ  $V_2$  = ปริมาตรของสารละลายก่อนเจือจางและหลังเจือจางตามลำดับ  
(หน่วยปริมาตรเดียวกัน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 การเตรียมสารละลายเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

No.	Fluorophore	Formular	Molecular Weight	Dye Stock	
				Conc.	ppm ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	Rhodamine 6G derivative	$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_2$	543.67	1 mM	543.67

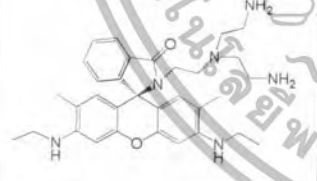



ตารางที่ 4.2 การเตรียมสารละลายเข้มข้นของไอออนของโลหะ 16 ชนิด

No.	Name	Formular	Molecular Weight	Metal Stocks	
				Conc.	ppm ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	Silver(I) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Ag}$	256.94	10 mM	2569.4
2	Gold(III) chloride hydrate	$\text{HAuCl}_4$	339.79	10 mM	3397.90
3	Calcium(II) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Ca}$	338.22	10 mM	3382.2
4	Copper(II) acetate monohydrate	$\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	199.65	10 mM	1996.50
5	Cadmium(II) acetate dihydrate	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	266.53	10 mM	2665.30
6	Iron(II) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Fe}$	353.98	10 mM	3539.80
7	Mercury(II) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Hg}$	498.73	10 mM	4987.30
8	Magnesium (II) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Mg}$	322.45	10 mM	3224.50
9	Cobalt(II) acetate tetrahydrate	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	249.08	10 mM	2490.80
10	Potassium (I) trifluoromethanesulfonate	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{K}$	188.17	10 mM	1881.70
11	Manganese(II) acetate tetrahydrate	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245.09	10 mM	2450.90
12	Sodium(I) acetate	$\text{CH}_3\text{COONa}$	82.03	10 mM	820.30
13	Nickel (II) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Ni}$	356.83	10 mM	3568.30
14	Lead(II) acetate trihydrate	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379.33	10 mM	3793.30
15	Zinc (II) trifluoromethanesulfonate	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Zn}$	363.53	10 mM	3635.30
16	Copper(I) chloride	$\text{CuCl}$	99.00	10 mM	990.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่นำมาศึกษาเป็นโมเลกุลเซนเซอร์ที่ทำการออกแบบโครงสร้างและสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่<sup>[116]</sup> จึงต้องทำการศึกษสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) เพื่อทดสอบความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ความไวในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ความสามารถในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักเมื่อมีไอออนรบกวนต่างๆ การหาช่วงความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนโลหะ และหาค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในรูปสารละลาย รวมทั้งหาสัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ โดยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีโครงสร้าง ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้เป็นของแข็งสีน้ำตาล สีของสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายขาวใส และไม่แสดงสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ของสารนี้ แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนนี้จะให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ออกมาในลักษณะ “ON-OFF fluorescence” เมื่อมีการจับกับไอออนที่จำเพาะเจาะจงและมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.2 ซึ่งสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้นเนื่องจากเกิดการเปิดวงในโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยเรียกกวงชนิดนี้ว่า “spirolactam”

ตารางที่ 4.3 สีของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในสภาวะต่างๆ

โครงสร้างสาร	ของแข็ง	ของเหลว	การฟลูออเรสเซนซ์
โมเลกุลเซนเซอร์ Rhodamine 6G derivative 			



รูปที่ 4.2 กลไกการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนของโลหะ ที่ทำให้เกิดการเปิดวง

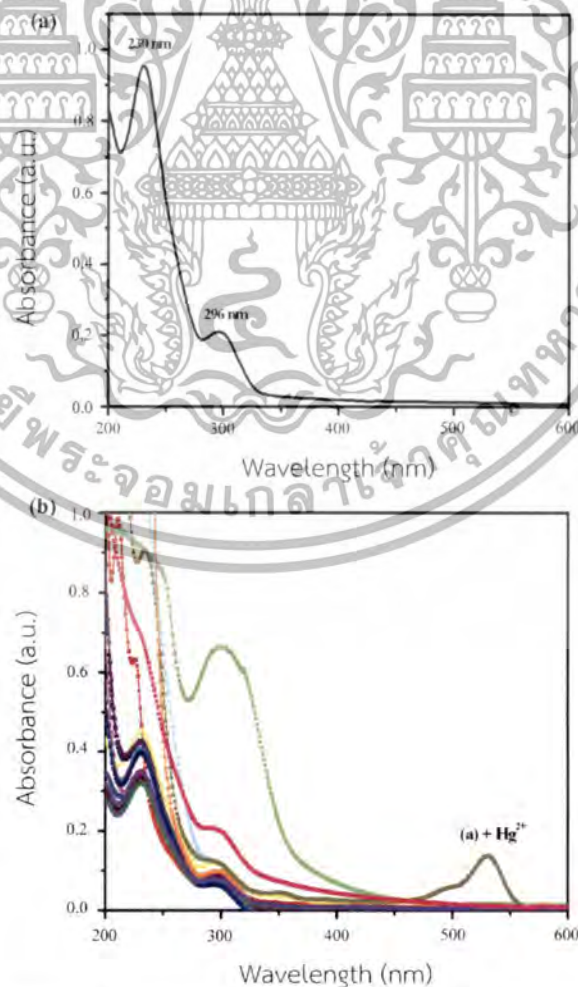
spirolactam และให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สงวนเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นชอบในการนำเอกสารนี้ไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 ผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย

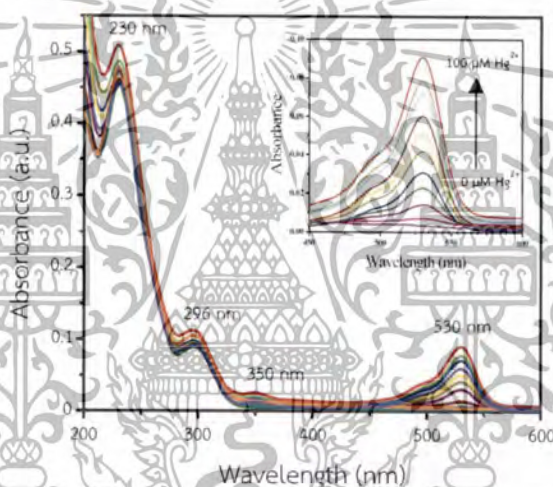
##### 4.1.2.1 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ

การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนด้วยเครื่อง T90+UV-VIS spectroscopy ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่สภาวะก่อนเติมไอออนโลหะให้ค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสองตำแหน่งคือ 230 และ 296 nm แสดงดังรูป 4.3a และเมื่อเติมไอออนโลหะต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1 mM เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดูดกลืนแสงเมื่อมีไอออนปรอทที่มีความยาวคลื่น 530 nm เพิ่มขึ้นและไม่พบการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงดังกล่าวเมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ ได้แก่ ไอออนเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) ไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) ไอออนแคลเซียม ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ไอออนแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) ไอออนเหล็ก ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ไอออนแมงกานีส ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ไอออนโคบอลต์ ( $\text{Co}^{2+}$ ) ไอออนโพแทสเซียม ( $\text{K}^+$ ) ไอออนแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ไอออนโซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) ไอออนนิกเกิล ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ไอออนตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ไอออนสังกะสี ( $\text{Zn}^{2+}$ ) และไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^+$ ) แสดงดังรูปที่ 4.3b ซึ่งผลการทดลองบ่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท

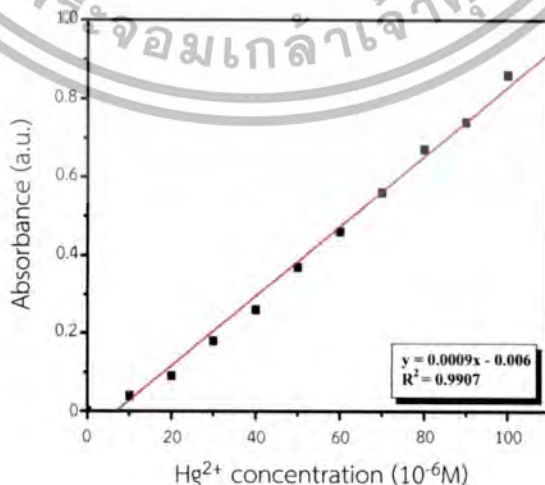


เอกสารนี้รูปที่ 4.3 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน 10  $\mu\text{M}$  คำนวณค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 230 และ 296 nm และ (b) หลังเติมไอออนโลหะต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลายนี้ การนำไปใช้

การทดลองต่อมาคือการหาค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เมื่อมีปริมาณไอออนปรอทที่ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100  $\mu\text{M}$  ด้วยเครื่อง T90+UV-VIS Spectroscopy ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 530 nm เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท ดังรูปที่ 4.4 และพบว่าเกิดการเปลี่ยนสีสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนจากไม่มีสีเป็นมีสีส้มอมชมพู โดยความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 530 nm เป็นค่าการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นเนื่องจากอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเกิดการจับกับไอออนปรอทส่งผลต่อทำให้โครงสร้างโมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นเมื่อนำมาพล็อตกราฟจะได้กราฟดังรูปที่ 4.5 บ่งชี้ว่าค่าการดูดกลืนแสงเมื่อมีไอออนปรอทจะเพิ่มขึ้นในรูปแบบของกราฟเส้นตรง ดังสมการ  $y=0.0009x-0.006$  ซึ่งจากผลการทดลองสามารถนำไปใช้เป็นกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนปรอทในตัวอย่างในธรรมชาติได้



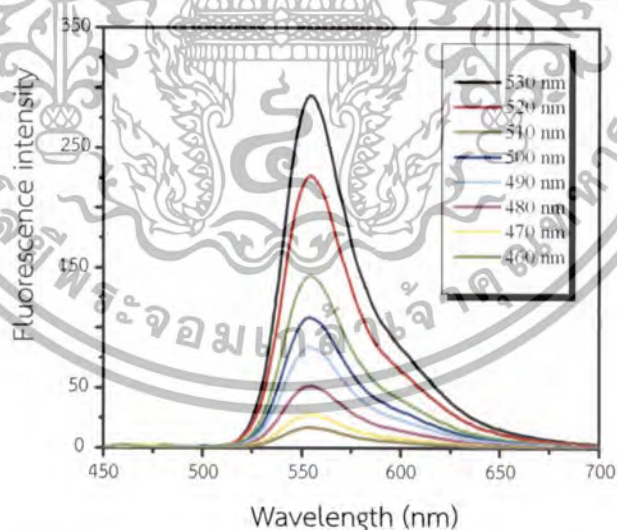
รูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (10  $\mu\text{M}$ ) ที่เปลี่ยนแปลงหลังเติมไอออนปรอท ที่ความเข้มข้น 0-100  $\mu\text{M}$  ในสารละลายน้ำ



รูปที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยพล็อตเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับวิชาการในนามที่ออกจากรายงานฉบับนี้ ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ค้าระหว่างการค้าดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของไอออนปรอทในช่วง 0 - 100  $\mu\text{M}$  ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

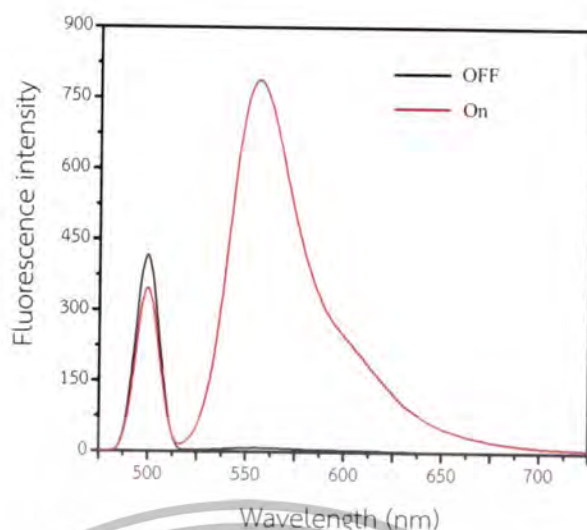
#### 4.1.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ

การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนจำเป็นต้องศึกษาหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ให้สัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ที่เหมาะสม เนื่องจากอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่นำมาศึกษาเป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นใหม่ เพื่อใช้สำหรับหาฟลูออเรสเซนซ์และความสามารถในการตรวจจับไอออนโลหะของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายน้ำปราศจากไอออน ซึ่งจากการทดลองสมบัติการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตเมื่อมีไอออนปรอทบ่งชี้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง 530 nm จึงทำการทดสอบเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้น โดยในการทดลองทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้น จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer กำหนดค่าพลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 460 – 530 nm ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าพลังงานกระตุ้นหรือExcitation wavelength ( $\lambda_{ex}$ ) ที่ให้ค่าการเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 530 nm โดยลักษณะกราฟที่ได้แสดงดังรูป 4.6 จากรูปไม่พบสเปกตรัมของพลังงานกระตุ้นเนื่องจากกำหนดให้แสดงผลการตรวจวัดเพียง 1 เปอร์เซ็นต์ แต่เนื่องจากค่าพลังงานกระตุ้นที่ 530 มีค่าใกล้เคียงกับค่าการฟลูออเรสเซนซ์สาร ( $\lambda_{em} = 554$  nm) จึงเลือกใช้ความยาวคลื่นที่ 500 nm เพื่อให้ค่าพลังงานกระตุ้นไม่รบกวนสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และยังคงให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอออนโลหะที่ดี



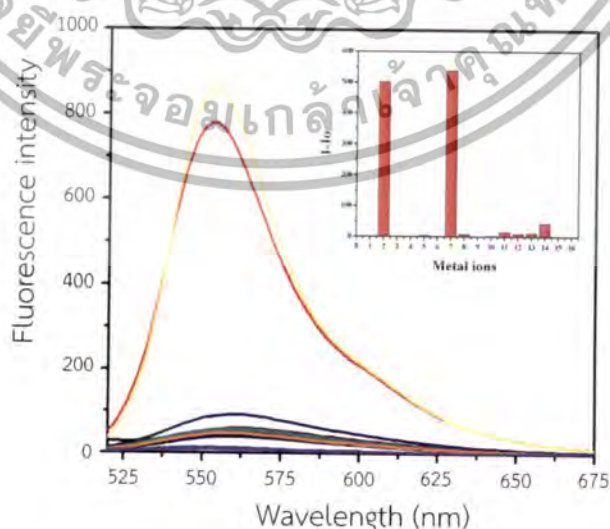
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่นต่างๆ (slit 10 10, scan cutoff 1 percent, speed 500)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามิน 6จี บีสเอมีน (เส้นสีดำ) และเมื่อมีฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้น (เส้นสีแดง) ( $\lambda_{exc}$  500 nm, slit 10 10, speed 500)

สำหรับการทดสอบความสามารถในการดักจับไอออนต่างๆ โดยการเจือจางสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน กำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามิน 6จี บีสเอมีนเท่ากับ  $2 \mu\text{M}$  และให้ความเข้มข้นสุดท้ายของโลหะต่างๆ ได้แก่ ไอออนเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) ไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) ไอออนแคลเซียม ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ไอออนแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) ไอออนเหล็ก ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ไอออนแมงกานีส ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ไอออนโคบอลต์ ( $\text{Co}^{2+}$ ) ไอออนโพแทสเซียม ( $\text{K}^+$ ) ไอออนแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ไอออนโซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) ไอออนนิกเกิล ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ไอออนตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ไอออนสังกะสี ( $\text{Zn}^{2+}$ ) และไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^+$ ) ตามลำดับ มีค่าเท่ากับ  $40 \mu\text{M}$  ทำการเขย่าเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามิน 6จี บีสเอมีน  $2 \mu\text{M}$  ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น  $40 \mu\text{M}$  ( $\lambda_{exc}$  500 nm, slit 10 10)

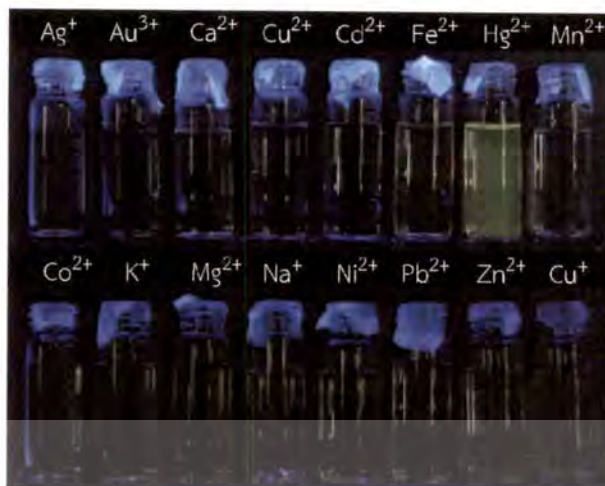
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับงานเพื่อการศึกษาด้านนี้ เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์แสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่นำมาศึกษามีการฟลูออเรสเซนซ์ที่น้อยมากดังรูปที่ 4.7 เนื่องจากโครงสร้างสารอยู่ในสภาวะปิดวง spirolactam จากนั้นทำการทดสอบความสามารถในการตรวจจับไอออนโลหะ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีการตรวจจับไอออนโลหะที่จำเพาะ ในสารละลายน้ำ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีความจำเพาะกับไอออน (selectivity) ของปรอท ( $Hg^{2+}$ ) และทอง ( $Au^{3+}$ ) โดยจะฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงความยาวคลื่น 540-570 nm และมีค่า  $\lambda_{max}$  ของฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 554 nm แสดงดังรูปที่ 4.8 นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากไม่มีสีเป็นสารละลายที่มีสีส้มอมชมพู ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า แสดงดังรูปที่ 4.9 โดยทำการผสมสารละลายอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนกับสารละลายไอออนโลหะ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของสีของสารละลายจากไม่มีสีเป็นมีสีชมพูเมื่อมีไอออนทอง เกิดการเปลี่ยนสีของสารละลายจากไม่มีสีเป็นมีสีชมพูอมส้มเมื่อมีไอออนปรอท และไม่เกิดการเปลี่ยนสีของสารละลายเมื่อมีไอออนโลหะอื่นๆ แสดงดังรูปที่ 4.9 และเมื่อทำการทดสอบการเรืองแสงในที่มืด โดยให้แสงกระตุ้นที่ความยาวคลื่นช่วง LONG WAVE ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเกิดการฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์เฉพาะขวดที่มีไอออนปรอทอยู่ แสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 สีของสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ

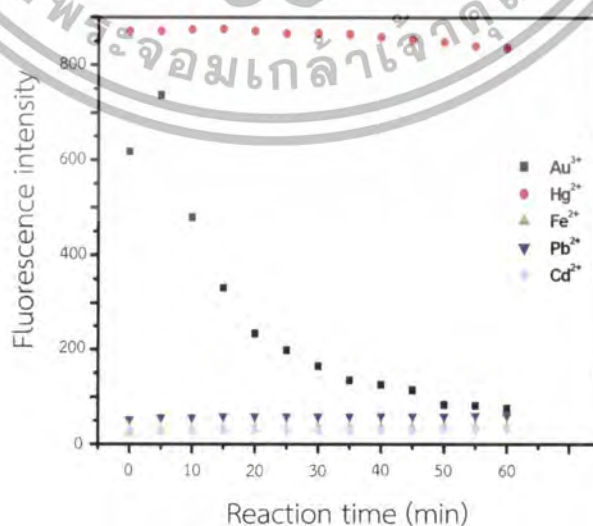
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 การฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ

#### 4.1.2.3 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ ในการตรวจจับไอออนโลหะหนัก

การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ เป็นการศึกษาเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักเนื่องจากสารที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นสารใหม่จึงจำเป็นต้องหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักในสภาวะจริง ดังนั้นจึงทำการศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะไอออนทอง ไอออนปรอท ไอออนเหล็ก ไอออนตะกั่ว และไอออนแคดเมียม ที่ความเข้มข้น  $40 \mu\text{M}$  โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน  $2 \mu\text{M}$  ภายหลังการเติมไอออนของปรอทที่เวลาต่างๆ ให้ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงที่สุด และคงที่ในช่วง 0-30 นาที สำหรับไอออนทองที่เวลาต่างๆ ให้ค่าฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่เวลา 5 นาที และเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นค่าการฟลูออเรสเซนซ์จะลดลงอย่างรวดเร็ว และไม่พบการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นที่เวลาต่างๆ เมื่อมีไอออนแคดเมียม และตะกั่ว ในสารละลายอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ดังนั้นช่วงเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะ ควรอยู่ในช่วง 10 - 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.11

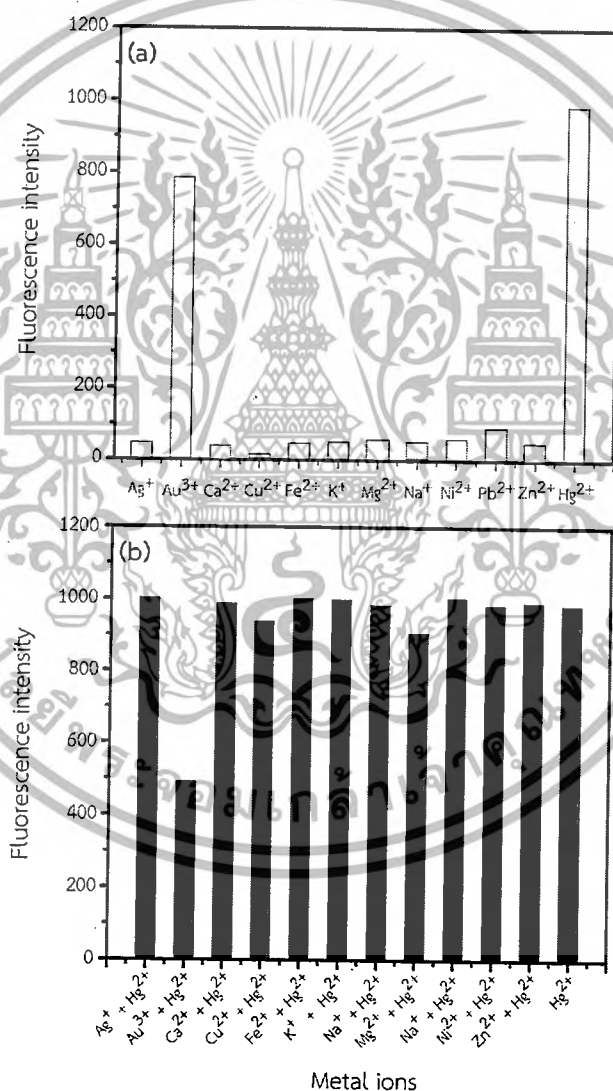


รูปที่ 4.11 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน  $2 \mu\text{M}$  ที่เวลาเพิ่มขึ้น ในสภาวะที่มีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น  $40 \mu\text{M}$

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2.4 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ สภาวะที่มีไอออนปรอทร่วมกับไอออนอื่นๆ

การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ และสภาวะที่มีไอออนปรอทร่วมกับไอออนอื่นๆ แสดงดังรูปที่ 4.12 โดยค่าในแกน Y คือค่าความเข้มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนภายหลังการเติมไอออนต่างๆ และสภาวะที่มีไอออนปรอทร่วมกับไอออนอื่นๆ โดยทำการผสมสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและสารละลายของโลหะเข้าด้วยกันใน vial ขนาด 4 mL กำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเท่ากับ  $5 \mu\text{M}$  และให้ความเข้มข้นสุดท้ายของโลหะต่างๆ มีค่าเท่ากับ  $40 \mu\text{M}$  โดยไอออนโลหะที่นำมาทดลองอยู่รูปของสารประกอบ trifluoromethanesulfonate



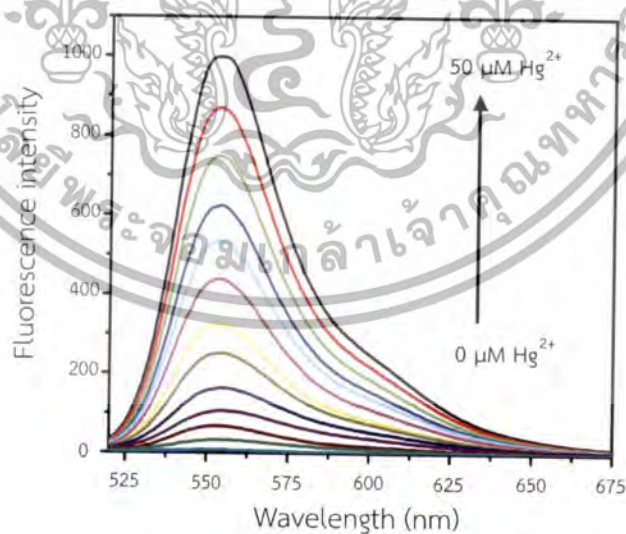
รูปที่ 4.12 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ( $2 \mu\text{M}$ ) (a) ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ และ (b) ในสภาวะที่มีไอออน  $[\text{Hg}^{2+}] = 40 \mu\text{M}$  ร่วมกับไอออนอื่นๆ  $[\text{M}^{2+}] = 40 \mu\text{M}$  ( $\lambda_{\text{Em}} = 554 \text{ nm}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นเมื่อมีไอออนทองและปรอท และไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 5% เมื่อมีเติมไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้นเดียวกัน ดังรูปที่ 4.12a และสถานะที่มีไอออนปรอทรวมกับไอออนอื่นๆ มีการเปลี่ยนแปลงของค่าฟลูออเรสเซนซ์น้อยกว่า 5% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเติมไอออนปรอทเพียงชนิดเดียว ยกเว้นภายหลังการเติมไอออนปรอทรวมกับไอออนทอง การฟลูออเรสเซนซ์ลดลงมากกว่า 5% แสดงดังรูปที่ 4.12b ซึ่งจากการสังเกตพบว่าเมื่อทำการผสมไอออนทองและไอออนปรอทเกิดการรวมตัวเป็นตะกอน ซึ่งอาจจะส่งผลทำให้มีไอออนปรอทในการทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์ลดลง

#### 4.1.2.5 การหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนปรอทในสารละลายน้ำปราศจากไอออน

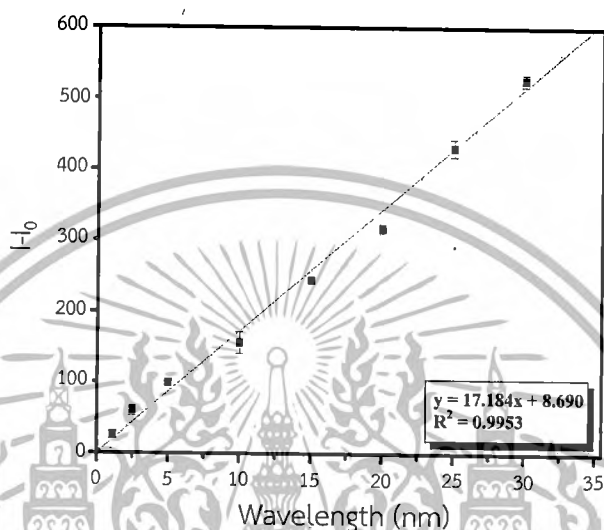
การทดสอบการหาความจำเพาะเจาะจงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บ่งชี้ว่ามีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอท จึงทำการทดลองหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง และหาปริมาณไอออนปรอทน้อยที่สุดที่อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนสามารถตรวจวัดได้ โดยทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50  $\mu\text{M}$  และกำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เท่ากับ 5  $\mu\text{M}$  ทำการทดลอง 3 ชั่วโมง ทุกความเข้มข้นของปรอทเพื่อหาค่า error bar ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน 5  $\mu\text{M}$  (บน) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ , slit 10 5)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่นหนึ่งของแต่ละความเข้มข้นมาพล็อตกราฟ ได้กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงดังรูปที่ 4.14 โดยมีค่า  $R^2=0.9953$  และเนื่องจากประสิทธิภาพของเครื่องวัดสามารถวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ได้ในช่วง 0-1000 a.u. จึงตรวจวัดไอออนปรอทได้สูงสุดที่ 50  $\mu\text{M}$  โดยกำหนดค่าพลังงานกระตุ้น  $\lambda_{\text{max}}=500 \text{ nm}$  ตั้งค่า slit ของช่องให้สัญญาณเข้าและออกเท่ากับ 10, 5 และความเร็วในการวัดเท่ากับ 500



รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน 5  $\mu\text{M}$  เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ

#### 4.1.2.6 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ที่ความเข้มข้น 5  $\mu\text{M}$  ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ทั้งสิ้น 10 ครั้ง พบว่ามีค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร และมีค่าเฉลี่ยของการฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 7.9220 ซึ่งค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.4 จากนั้นนำค่าเฉลี่ยที่ได้มาคำนวณหาค่าฟลูออเรสเซนซ์สำหรับการตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ พบว่าค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีค่าเท่ากับ 0.0381  $\mu\text{M}$  หรือประมาณ 7.64 ppb

ตารางที่ 4.4 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร

Emission ( $\lambda_{\text{Em}}$ )	Number of Samples										Average	SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
554	7.8	7.83	8.3	7.89	7.36	8.27	7.76	8.67	7.36	8.39	7.922	0.4743

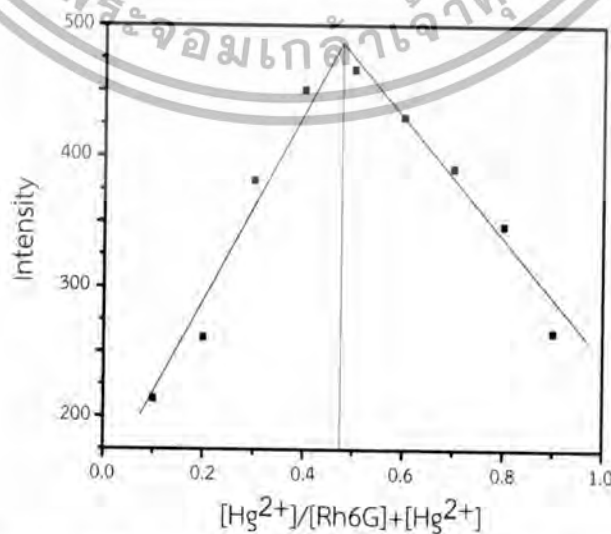
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2.7 สัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน

การทำสัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ทำได้โดยเตรียมความเข้มข้นของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและไอออนปรอทที่ความเข้มข้นเดียวกันคือ 5  $\mu\text{M}$  จากนั้นทำการวัดค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยการผสมสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและสารละลายของโลหะเข้าด้วยกันใน vial ขนาด 4 mL ตามตารางที่ 4.5 นำค่าฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่นหนึ่งมาพล็อตกราฟจะได้กราฟดังรูปที่ 4.15 จากกราฟทำการลากเส้นเพื่อหาจุดตัดกราฟ จากนั้นลากจุดตัดมาที่แกน x ซึ่งพบว่าจุดตัดกราฟมีค่าอยู่ใกล้กับ 0.5 จึงสรุปได้ว่าสัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนกับไอออนปรอทมีค่าเท่ากับ 1 : 1 ในน้ำปราศจากไอออน

ตารางที่ 4.5 ปริมาณอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและไอออนปรอท

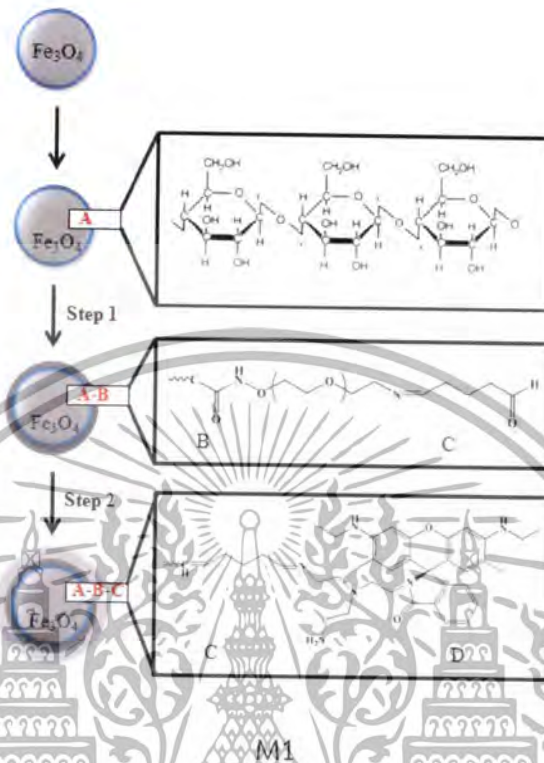
อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (ไมโครลิตร)	ไอออนปรอท (ไมโครลิตร)	$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Rho6G}][\text{Hg}_2^{2+}]$
1.8	0.2	0.1
1.6	0.4	0.2
1.4	0.6	0.3
1.2	0.8	0.4
1.0	1.0	0.5
0.8	1.2	0.6
0.6	1.4	0.7
0.4	1.6	0.8
0.2	1.8	0.9



รูปที่ 4.15 การเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนกับไอออนปรอท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ซึ่งมีเนื้อหาเกี่ยวข้องกับงานวิจัยและการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิแซ็กคาไรด์ ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Polysaccharide)



รูปที่ 4.17 การจำลองโครงสร้างการสังเคราะห์  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /polysaccharide/PEG bis(amine)-GA (M1) และการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 4.17 เป็นการออกแบบและสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่ รวมทั้งยังไม่มีรายงานมาก่อนจึงต้องทำการศึกษาสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนแปลงไป เพื่อทดสอบความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ความไวในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ความสามารถในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักเมื่อมีไอออนรบกวนต่างๆ การหาช่วงความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนโลหะ และหาค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในรูปสารละลาย โดยเออนนำมาศึกษาได้แก่ ไอออนเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) ไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) ไอออนแคลเซียม ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ไอออนแคดเมียม ( $\text{Cd}^{2+}$ ) ไอออนเหล็ก ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ไอออนแมงกานีส ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ไอออนโคบอล ( $\text{Co}^{2+}$ ) ไอออนโพแทสเซียม ( $\text{K}^+$ ) ไอออนแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ไอออนโซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) ไอออนนิกเกิล ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ไอออนตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) ไอออนสังกะสี ( $\text{Zn}^{2+}$ ) และไอออนทองแดง ( $\text{Cu}^+$ ) ตามลำดับ สำหรับเทคนิคที่นำมาใช้ศึกษาได้แก่เทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy) และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1)

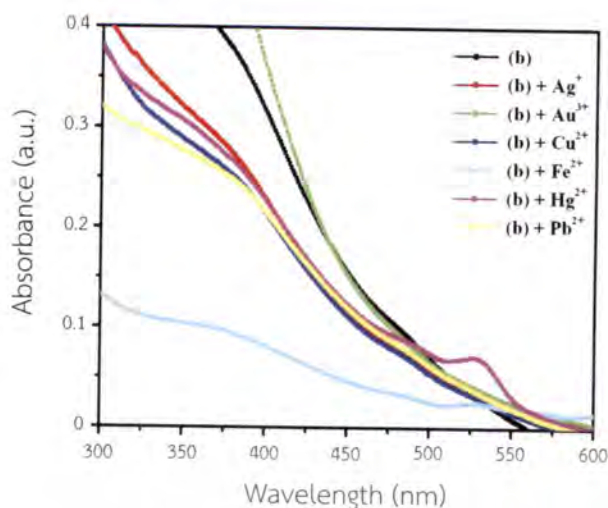
#### วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 mg/mL ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของไอออนโลหะ 16 ชนิด เข้มข้น 10 mM ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน
3. นำสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายของโลหะและทำรีเอเจนต์แบลงค์โดยใช้น้ำปราศจากไอออนแทนไอออนโลหะ เจือจางสารละลายให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ ใน vial ขนาด 4 mL กำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ในการวัดด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี มีค่าเท่ากับ 0.1 mg/mL และความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ในการวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี มีค่าเท่ากับ 0.02 mg/mL
4. เขย่าเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและเทคนิคการวัดสเปกตรัมการฟลูออเรสเซนซ์ โดยสแกนที่ความยาวคลื่น 200-800 nm
5. บันทึกผลการทดลอง
6. นำผลที่ได้มา overlay และสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law

4.2.2 ผลการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

4.2.2.1 การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสง และความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ

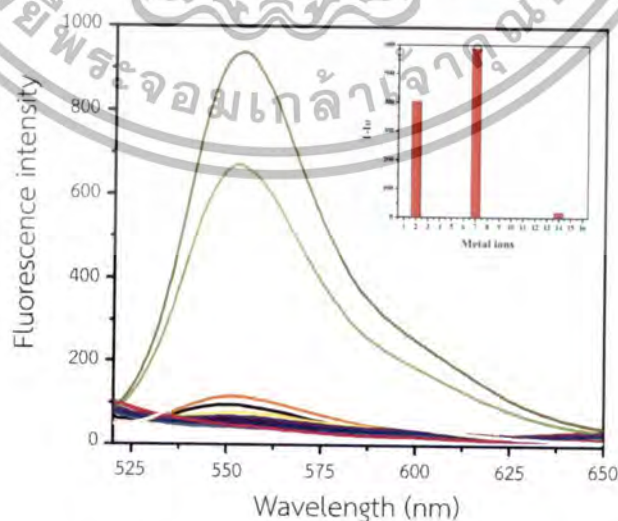
การทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยกำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) ให้มีค่าเท่ากับ 0.1 mg/mL จากนั้นนำไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง T90+UV-VIS Spectroscopy ผลการทดลองบ่งชี้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เมื่อมีการเติมไอออนปรอทจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 530 nm เพิ่มขึ้นและไม่พบการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงดังกล่าวเมื่อมีไอออนโลหะอื่น แสดงดังรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 0.1 mg/mL (b) ที่เปลี่ยนแปลงหลังเติมไปไอออนโลหะต่างๆ ที่ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลายน้ำ

#### 4.2.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ

การทดสอบความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ โดยการเจือจางสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน กำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) เท่ากับ 0.02 mg/mL และให้ความเข้มข้นสุดท้ายของโลหะต่างๆ มีค่าเท่ากับ 40  $\mu$ M ทำการหมุนเหวี่ยงเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (M1) มีการฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นเมื่อมีไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) และไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) และไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนอื่น แสดงดังรูปที่ 4.19

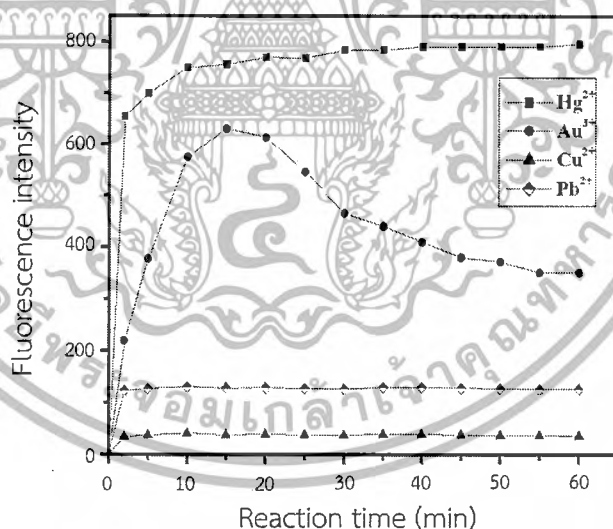


รูปที่ 4.19 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความ 40  $\mu$ M ( $\lambda_{exc} = 500$  nm, slit =

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสงวนเวลาสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นไปเผยแพร่เฮงหนานกัราคา 10:10) ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2.3 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ ในการตรวจจับไอออนโลหะหนัก

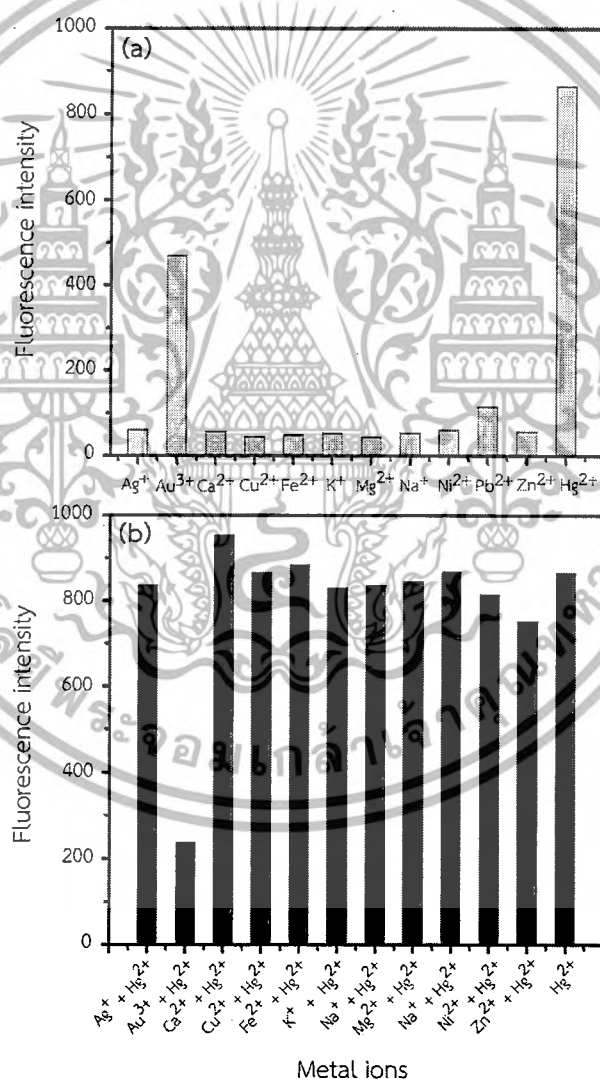
การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นสารใหม่จึงจำเป็นต้องหาเวลาที่เหมาะสม สำหรับการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก จากการทดสอบประสิทธิภาพในการดักจับไอออนโลหะต่าง ป่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) แสดงฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงเมื่อมีไอออนของปรอทและทอง ดังนั้นจึงทำการศึกษหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก 4 ชนิดคือไอออนทอง ไอออนปรอท ไอออนตะกั่วและไอออนทองแดงที่ความเข้มข้น  $40 \mu\text{M}$  โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโน (M1) ( $0.02 \text{ mg/mL}$ ) ภายหลังจากเติมไอออนของปรอทที่ความเข้มข้น  $40 \mu\text{M}$  ที่เวลาต่างๆ ให้ค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงที่สุด และคงที่ในช่วง 10 - 60 นาที หลังจากนั้นค่าการฟลูออเรสเซนซ์จะลดลง สำหรับไอออนทอง ที่เวลาต่างๆ จะให้ฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยให้สัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์สูงที่สุดที่ 15 นาที และเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นค่าการฟลูออเรสเซนซ์จะแปรผกผันกับเวลา ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.20 และไม่พบการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นที่เวลาต่างๆ เมื่อมีไอออนทองแดง และตะกั่ว ในสารละลายอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ดังนั้นช่วงเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะควรอยู่ในช่วง 20 - 60 นาที



รูปที่ 4.20 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ( $0.02 \text{ mg/mL}$ ) ที่เวลาเพิ่มขึ้น ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น  $40 \mu\text{M}$

#### 4.2.2.4 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ สภาวะที่มีไอออนปรอทรวมกับไอออนอื่นๆ

การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆและสภาวะที่มีไอออนปรอทรวมกับไอออนอื่นๆ แสดงดังรูปที่ 4.21 โดยค่าในแกน Y คือค่าความเข้มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) ภายหลังจากเติมไอออนต่างๆ และสภาวะที่มีไอออนปรอทรวมกับไอออนอื่นๆ โดยทำการผสมสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) และสารละลายของโลหะเข้าด้วยกันใน vial ขนาด 4 mL กำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1)เท่ากับ 0.02 mg/mL และให้ความเข้มข้นสุดท้ายของโลหะต่างๆ มีค่าเท่ากับ 40  $\mu\text{M}$  โดยไอออนโลหะที่นำมาทดลองอยู่รูปของสารประกอบ trifluoromethanesulfonate



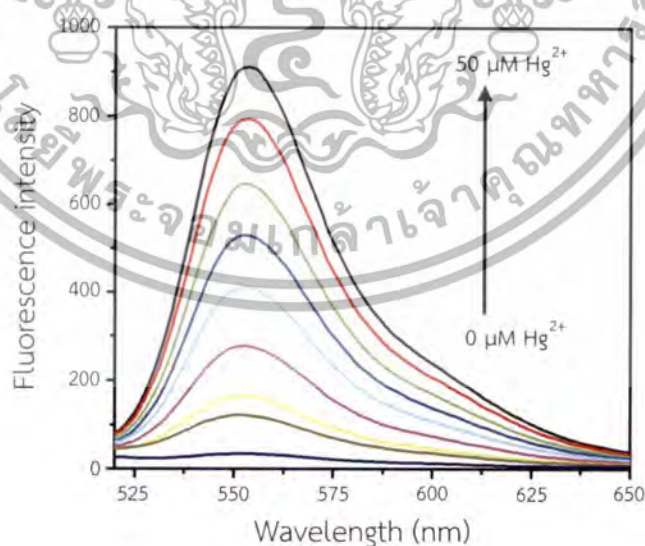
รูปที่ 4.21 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) (a) ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ และ(b) ในสภาวะที่มีไอออนปรอท [Hg<sup>2+</sup>] = 40  $\mu\text{M}$  ร่วมกับไอออนอื่นๆ [M<sup>2+</sup>] = 40  $\mu\text{M}$  ( $\lambda_{\text{Em}} = 554 \text{ nm}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยรูปที่ 4.21a แสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) มีการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนทองและปรอท และไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์ หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 5% เมื่อมีไอออนอื่นๆ ที่ความเข้มข้นเดียวกัน และสภาวะที่มีไอออนปรอทร่วมกับไอออนอื่นๆ มีการเปลี่ยนแปลงของค่าการฟลูออเรสเซนซ์น้อยกว่า 5% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเติมไอออนปรอทเพียงชนิดเดียว ยกเว้นภายหลังการเติมไอออนปรอทร่วมกับไอออนทอง พบว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์ลดลงมากกว่า 5% แสดงดังรูปที่ 4.21b ซึ่งจากการสังเกตพบว่าเมื่อทำการผสมไอออนทองและไอออนปรอทเกิดการรวมตัวเป็นตะกอน ซึ่งอาจจะส่งผลทำให้มีไอออนปรอทในการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลเซนเซอร์ลดลง

#### 4.2.2.5 การหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนปรอทในสารละลายน้ำปราศจากไอออน

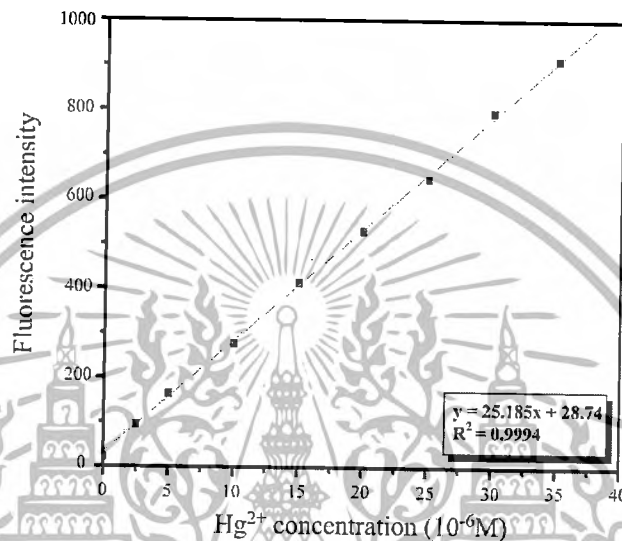
การทดสอบการหาความจำเพาะเจาะจงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) ซึ่งมีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอท ดังนั้นจึงทำการทดลองหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง และหาปริมาณไอออนปรอทน้อยที่สุดที่อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์สามารถตรวจวัดได้ โดยการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ 0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50  $\mu\text{M}$  และใช้อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (M1) เท่ากับ 0.02 mg/mL



รูปที่ 4.22 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) ภายหลังสภาวะที่มีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ , slite 10:5)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท แสดงดังรูปที่ 4.23 จากนั้นทำกราฟเส้นตรงโดยนำค่าฟลูออเรสเซนซ์ที่จุดใดจุดหนึ่งของแต่ละความเข้มข้นมาพล็อตกราฟ กราฟที่ได้มีความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง พบว่ามีค่า  $R^2=0.999$  และเนื่องจากประสิทธิภาพของเครื่องวัดสามารถวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ได้ในช่วง 0-1000 a.u. จึงตรวจวัดไอออนปรอทได้สูงสุดที่ 50  $\mu\text{M}$  โดยกำหนดค่าพลังงานกระตุ้น  $\lambda_{\text{max}}=500$  nm ตั้งค่า slit ของช่องให้สัญญาณเข้าและออก เท่ากับ 10, 5 และความเร็วในการวัดเท่ากับ 500



รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) 0.02 mg/mL เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ

#### 4.2.2.6 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) ทำได้โดยทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่ความเข้มข้นสุทธิ 0.02 mg/L ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ทั้งสิ้น 10 ครั้ง พบว่ามีค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร และมีค่าเฉลี่ยของการฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 22.079 ซึ่งค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.7 จากนั้นนำค่าเฉลี่ยที่ได้มาคำนวณหาค่าฟลูออเรสเซนซ์ สำหรับการตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ พบว่ามีค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.02 mg/mL) มีค่าเท่ากับ  $0.013 \times 10^{-6}$  M หรือประมาณ 2.61 ppb

ตารางที่ 4.7 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร

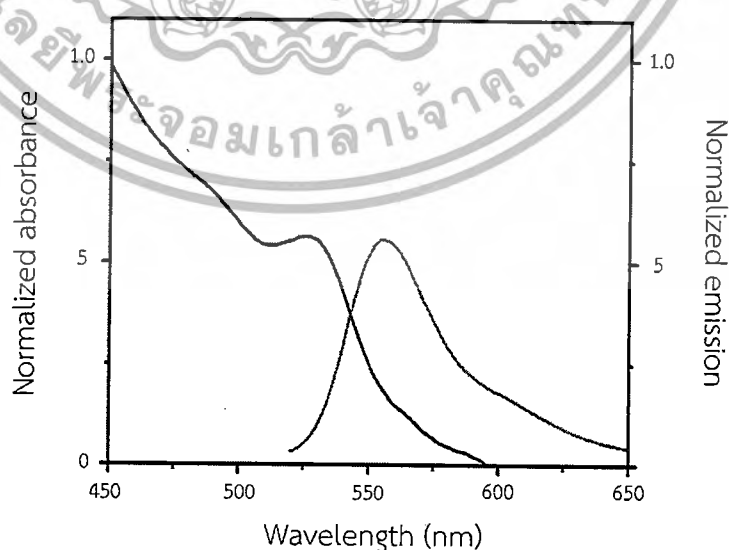
Emission ( $\lambda_{max}$ )	Number of Samples										Average	SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
554	22.62	22.6	23.48	23.89	22.74	19.14	18.95	19.24	26.07	22.06	22.079	2.326

#### 4.2.2.7 การศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์

การศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) 0.02 mg/mL เมื่อมีการเติมไอออนปรอท จากผลการทดลองพบว่าเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี มีประสิทธิภาพในการวัดการตรวจจับไอออนที่ดีกว่าเทคนิคเทคนิคการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลต และมีค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในระดับหนึ่งในพันล้านส่วน (ppb) และเมื่อนำมาวิเคราะห์ตำแหน่งของค่าการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์สามารถสรุปค่าที่ได้ดังตารางที่ 4.8 จากนั้นเมื่อทำกราฟเปรียบเทียบระหว่างรูปแบบการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ แสดงให้เห็นว่ารูปแบบการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (M1) มีลักษณะดังรูปที่ 4.24

ตารางที่ 4.8 ค่าการดูดกลืนแสงและฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1)

Sample	UV-VIS		Fluorescence		condition
	Turn-off	Turn-on	Turn-off	Turn-on	
M1	230, 296 nm	230, 296, 526 nm	-	555 nm	Hg(II) in water

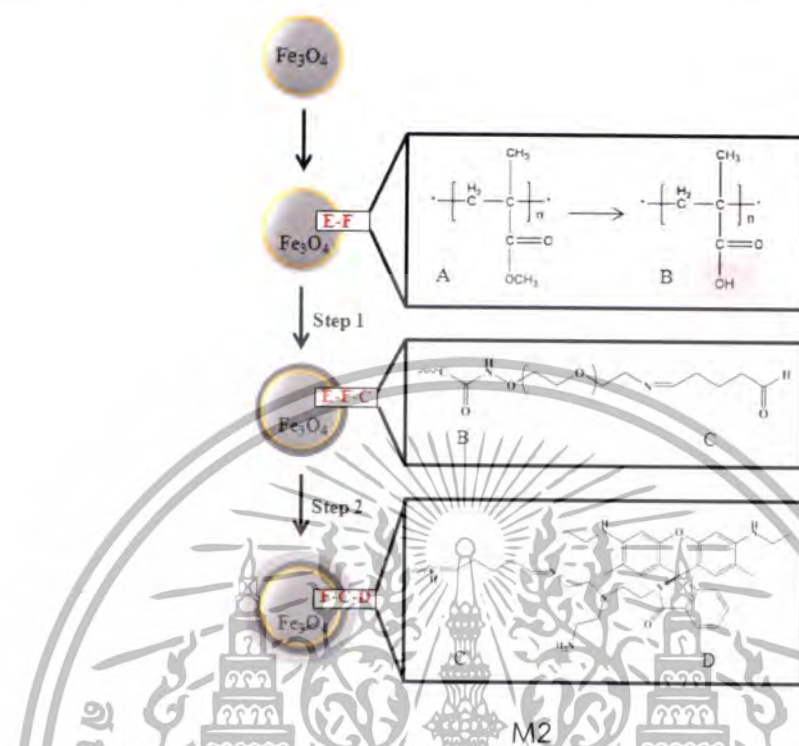


รูปที่ 4.24 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง และฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทของอนุพันธ์โรดามีน 6จี

บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกิจกรรมเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3 การทดสอบสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M2) ที่ถูกเตรียมผิวด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA)



รูปที่ 4.25 การจำลองโครงสร้างการสังเคราะห์ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMMA/PEG bis(amine)-GA (M2) และการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

การตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน บนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 4.25 เป็นการออกแบบและสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่ และไม่มีรายงานมาก่อน จึงต้องทำการศึกษาสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนแปลงไป เพื่อทดสอบความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) ในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ความไวในการวิเคราะห์ไอออนโลหะ ความสามารถในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักเมื่อมีไอออนรบกวนต่างๆ การหาช่วงความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนโลหะ และหาค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ในรูปสารละลาย รวมทั้งหาสัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ โดยไอออนนำมาศึกษาได้แก่ ไอออนเงิน (Ag<sup>+</sup>) ไอออนทอง (Au<sup>3+</sup>) ไอออนแคลเซียม (Ca<sup>2+</sup>) ไอออนทองแดง (Cu<sup>2+</sup>) ไอออนแคดเมียม (Cd<sup>2+</sup>) ไอออนเหล็ก (Fe<sup>2+</sup>) ไอออนปรอท (Hg<sup>2+</sup>) ไอออนแมงกานีส (Mn<sup>2+</sup>) ไอออนโคบอลต์ (Co<sup>2+</sup>) ไอออนโพแทสเซียม (K<sup>+</sup>) ไอออนแมกนีเซียม (Mg<sup>2+</sup>) ไอออนโซเดียม (Na<sup>+</sup>) ไอออนนิกเกิล (Ni<sup>2+</sup>) ไอออนตะกั่ว (Pb<sup>2+</sup>) ไอออนสังกะสี (Zn<sup>2+</sup>) และไอออนทองแดง (Cu<sup>+</sup>) ตามลำดับ สำหรับเทคนิคที่นำมาใช้ศึกษาได้แก่เทคนิคเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.1 การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2)

##### วิธีการทดลอง

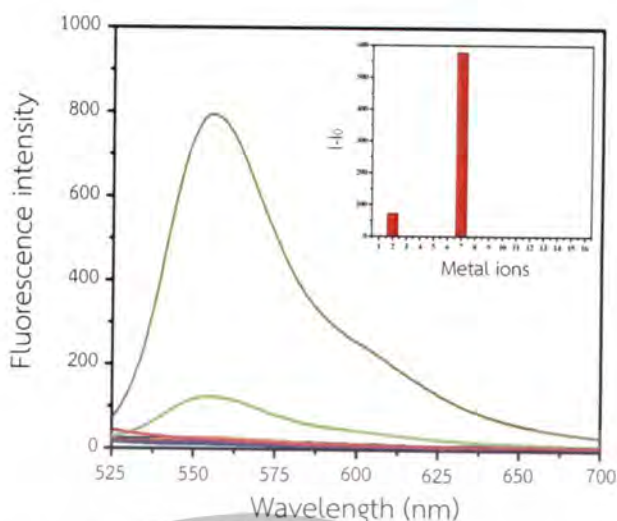
1. เตรียมสารละลายเข้มข้น (Stock solution) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 mg/mL ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลายเข้มข้น (Stock solution) ของไอออนโลหะ 16 ชนิด เข้มข้น 10 mM ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน
3. นำสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายของโลหะและทำรีเอเจนต์แบลนด์โดยใช้น้ำปราศจากไอออนแทนไอออนโลหะ เจือจางสารละลายให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ ใน vial ขนาด 4 mL โดยกำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ในการวัดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี มีค่าเท่ากับ 0.02 mg/mL
4. เขย่าเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดสเปกตรัมการฟลูออเรสเซนซ์ โดยสแกนที่ความยาวคลื่น 200-800 nm
5. บันทึกผลการทดลอง
6. นำผลที่ได้มา overlay และสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law

#### 4.3.2 ผลการทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์

##### 4.3.2.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ และความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ

การทดสอบความสามารถในการตรวจจับไอออนต่างๆ โดยการเจือจางสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน กำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2) เท่ากับ 0.03 mg/mL และความเข้มข้นสุดท้ายของโลหะต่างๆ มีค่าเท่ากับ 70  $\mu$ M ทำการหมุนเหวี่ยงเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2) มีการฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นเมื่อมีไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) และไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) และไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนอื่น แสดงดังรูปที่ 4.26 โดยกำหนดค่าพลังงานกระตุ้น  $\lambda_{\text{max}}=500$  nm ตั้งค่า slit ของช่องให้สัญญาณเข้าและออกเท่ากับ 10, 10 และความเร็วในการวัดเท่ากับ 500

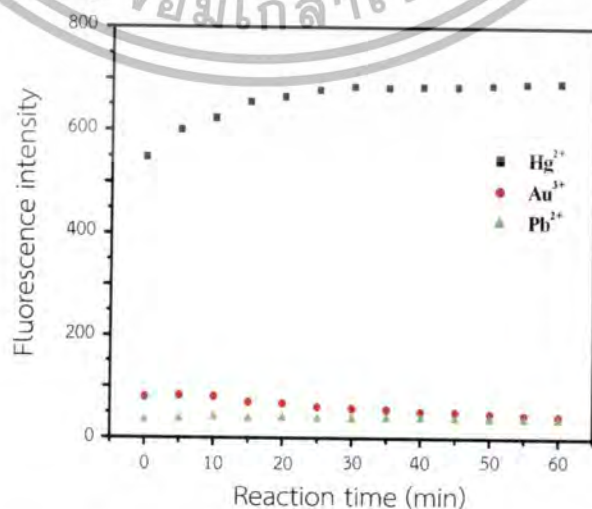
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6-ซัลโฟเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น 70  $\mu\text{M}$

#### 4.3.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ ในการตรวจจับไอออนโลหะหนัก

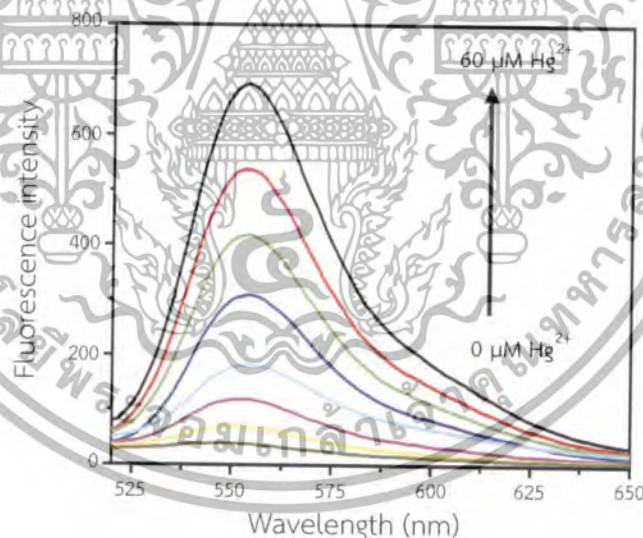
การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาต่างๆ เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นสารใหม่จึงจำเป็นต้องหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก จากการศึกษาประสิทธิภาพในการจับไอออนโลหะต่างเบื้องต้นมาแล้วพบว่าอนุพันธ์โรดามีน 6-ซัลโฟเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2) แสดงฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงเมื่อมีไอออนของปรอท จึงทำการศึกษาโดยการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก ผลการทดสอบพบว่าอนุพันธ์โรดามีน 6-ซัลโฟเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M2) (0.03 mg/mL) ภายหลังจากเติมไอออนโลหะที่มีความเข้มข้น 60  $\mu\text{M}$  ให้ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงที่สุดและคงที่ในช่วง 10-60 นาที และไม่พบการเปลี่ยนแปลงค่าฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นที่เวลาต่างๆ เมื่อมีไอออนทองแดง และตะกั่ว ในสารละลายอนุพันธ์โรดามีน 6-ซัลโฟเอมีน ดังนั้นช่วงเวลาที่เหมาะสมในการตรวจวัดไอออนโลหะควรอยู่ในช่วง 20 - 60 นาที



รูปที่ 4.27 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6-ซัลโฟเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) ที่เวลาเพิ่มขึ้น ในสถานะที่มีไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้น 60  $\mu\text{M}$

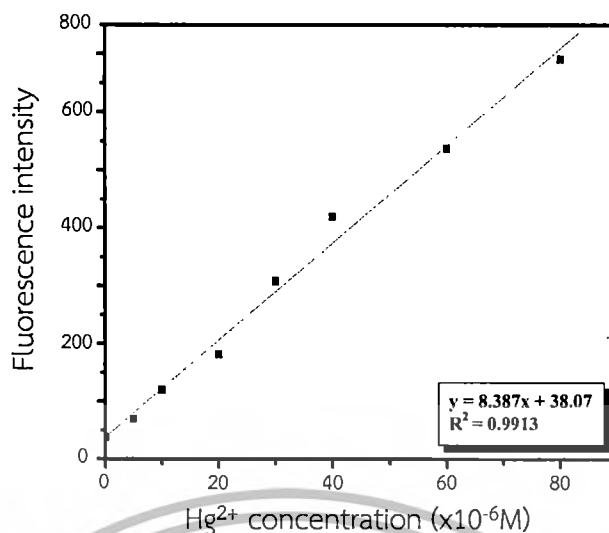
#### 4.3.2.3 การหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของการตรวจวัดไอออนปรอทในสารละลายน้ำปราศจากไอออน

การทดสอบการหาความจำเพาะเจาะจงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนฟิวออโรควาเคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2) บ่งชี้ว่ามีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอท ดังนั้นจึงทำการทดลองหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงและหาปริมาณไอออนปรอทน้อยที่สุดที่อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนฟิวออโรควาเคนาโนของเหล็กออกไซด์สามารถตรวจวัดได้ โดยการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60  $\mu\text{M}$  และใช้อนุภาคแม่เหล็กเคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเท่ากับ 0.03 mg ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท แสดงดังรูปที่ 4.28 จากนั้นทำการกราฟเส้นตรงโดยนำค่าฟลูออเรสเซนซ์ที่จุดใดจุดหนึ่งของแต่ละความเข้มข้นมาพล็อตกราฟ กราฟที่ได้มีความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงดังรูปที่ 4.29 พบว่ามีค่า  $R^2=0.9913$  และเนื่องจากประสิทธิภาพของเครื่องวัดสามารถวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ได้ในช่วง 0-1000 a.u. จึงตรวจวัดไอออนปรอทได้สูงที่สุดที่ 80  $\mu\text{M}$  โดยกำหนดค่าพลังงานกระตุ้น  $\lambda_{\text{exc}}=500$  nm ตั้งค่า slit ของช่องให้สัญญาณเข้าและออกเท่ากับ 10.5 และความเร็วในการวัดเท่ากับ 500



รูปที่ 4.28 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนฟิวออโรควาเคนาโนของเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{\text{ex}}=500$  nm, slit 10 10)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.29 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 0.03 mg/mL เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ

#### 4.3.2.4. การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (M2) ทำได้โดยทำการวัดค่าฟลูออเรสเซนซ์ ที่ความเข้มข้นสุทธิ 0.03 mg/L ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ทั้งสิ้น 10 ครั้ง พบว่ามีค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{Em}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร และมีค่าเฉลี่ยของการฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 30.374 ซึ่งค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.9 จากนั้นนำค่าเฉลี่ยที่ได้มาคำนวณหาค่าฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ พบว่าค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ (0.03 mg/mL) มีค่าเท่ากับ  $0.0198 \times 10^{-6} M$  หรือประมาณ 3.97 ppb

ตารางที่ 4.9 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 554 นาโนเมตร

Emission ( $\lambda_{max}$ )	Number of Samples										Average	SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
554	25.55	27.55	28.93	32.05	29.57	32.79	33.59	29.13	32.2	32.4	30.374	2.62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนด้วยท่อใส่สารระดับมิลลิเมตร

4.4.1. การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายด้วยท่อใส่สารระดับมิลลิลิตร

##### วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่ความเข้มข้น  $10 \mu\text{M}$  ในตัวทำละลายผสมเมทานอลต่อละลายน้ำปราศจากไอออน (3 : 7) ดังตารางที่ 4.1
2. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของไอออนโลหะ 16 ชนิด เข้มข้น  $200 \mu\text{M}$  ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน ดังตารางที่ 4.2
3. นำสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายของโลหะ และทำรีเอเจนต์แบลนด์โดยใช้น้ำปราศจากไอออนแทนไอออนโลหะ เจือจางสารละลายให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการในหลอดหมุนเหวี่ยงขนาด  $1.5 \text{ mL}$  โดยกำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในการวัดมีค่าเท่ากับ  $5 \mu\text{M}$  โดยปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ  $100 \mu\text{L}$
4. นำตัวอย่างที่เตรียมใส่ในท่อใส่สารระดับมิลลิลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Spectrometer รุ่น AvaSpec-2048 โดยสแกนที่ความยาวคลื่น  $400\text{-}800 \text{ nm}$
5. บันทึกผลการทดลอง
6. นำผลที่ได้มา overlay และสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law

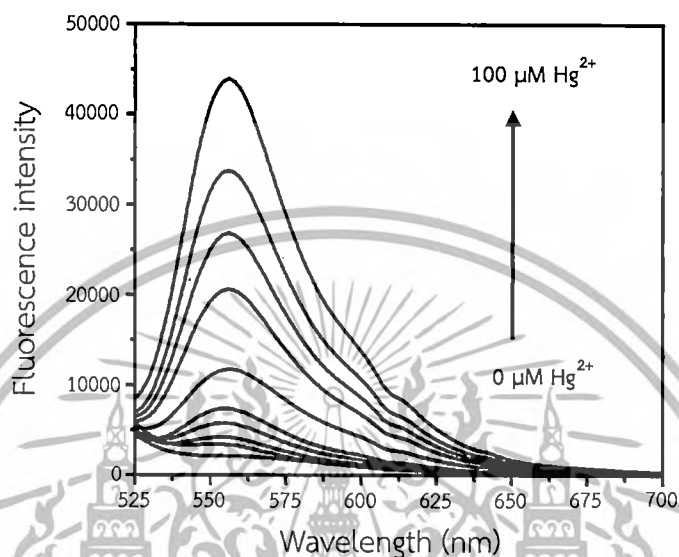
4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลาย

4.4.2.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และความสามารถในการตรวจจับไอออนปรอท

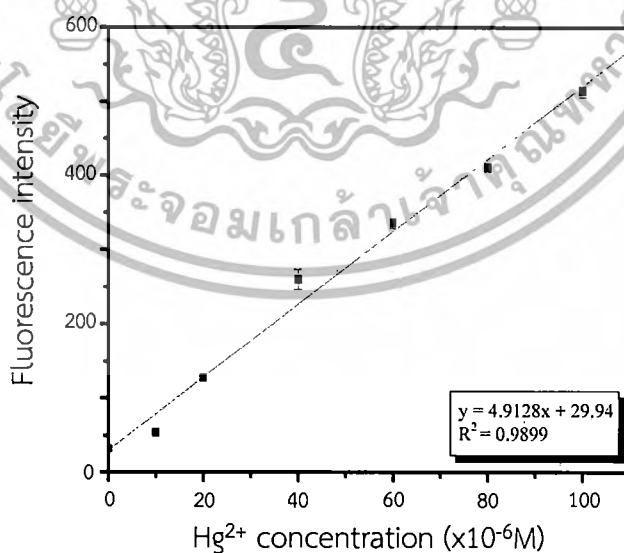
การออกแบบการตรวจวัดไอออนปรอทด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร โดยท่อที่ได้นำมาศึกษามีปริมาตรอยู่ที่  $50 \mu\text{L}$  เพื่อใช้ในการทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับเครื่องมาตรฐานซึ่งต้องใช้สารตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการตรวจวัดในแต่ละครั้ง โดยในส่วนนี้จะทำการตรวจวัดเฉพาะไอออนปรอทเนื่องจากผลการทดสอบที่ได้จากเครื่องมาตรฐานที่กล่าวมาข้างต้น ป่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอท โดยการทดลองนี้กำหนดให้ความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเท่ากับ  $5 \mu\text{M}$  ซึ่งเป็นความเข้มข้นเดียวกับที่ใช้ตรวจวัดด้วยเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์มาตรฐาน และทำการวัดสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ของสารเมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ 0, 0.32, 0.63, 1.25, 2.5, 5, 10, 20, 40, 60, 80 และ  $100 \mu\text{M}$  โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ ทุกความเข้มข้นของปรอทเพื่อหาค่า error bar ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท แสดงดังรูปที่ 4.30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาดเห็นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำกราฟเส้นตรงโดยการนำค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตรของแต่ละความเข้มข้นมาพล็อตกราฟ ได้กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงแสดงดังรูปที่ 4.31 พบว่ามีค่า  $R^2=0.990$  โดยในการทดลองใช้พลังงานกระตุ้นเป็น LED ในช่วงแสงสีเขียวที่มีความยาวคลื่น ( $\lambda_{\max}$ ) เท่ากับ 500 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าเดียวกับที่ใช้กับเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์มาตรฐาน



รูปที่ 4.30 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (5  $\mu\text{M}$ ) เมื่อมีไอออนปรอทที่มีความเข้มข้นต่างๆ ในสารละลายน้ำ ( $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ )

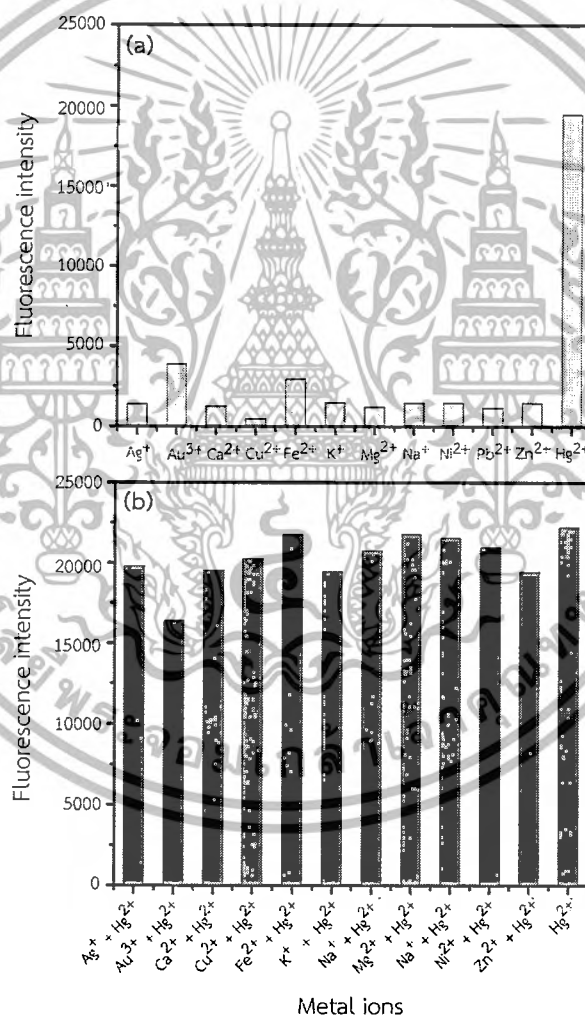


รูปที่ 4.31 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี 5  $\mu\text{M}$  เมื่อมีไอออนปรอทที่มีความเข้มข้นต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4.2.2 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ สภาวะที่มีไอออนปรอทรวมกับไอออนอื่นๆ

การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ และสภาวะที่มีไอออนปรอทร่วมกับไอออนอื่นๆ แสดงดังรูปที่ 4.32 โดยค่าในแกน Y คือค่าความเข้มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ภายหลังจากเติมไอออนต่างๆ และสภาวะที่มีไอออนปรอทร่วมกับไอออนอื่นๆ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอท และไม่เกิดการฟลูออเรสเซนซ์หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่า 5% เมื่อมีเติมไอออนต่างๆ ที่ความเข้มข้นเดียวกัน ดังรูปที่ 4.32a และสภาวะที่มีไอออนปรอทรวมกับไอออนอื่นๆ มีการเปลี่ยนแปลงของค่าการฟลูออเรสเซนซ์น้อยกว่า 5% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเติมไอออนปรอทเพียงชนิดเดียวแสดงดังรูปที่ 4.32b



รูปที่ 4.32 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี 5  $\mu\text{M}$  (a) ในสภาวะที่มีไอออนต่างๆ และ (b) ในสภาวะที่มีไอออนปรอท  $[\text{Hg}^{2+}] = 100 \mu\text{M}$  รวมกับไอออนอื่นๆ  $[\text{M}^{2+}] = 100 \mu\text{M}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4.2.3 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่ความเข้มข้น 5  $\mu\text{M}$  ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ทั้งสิ้น 10 ครั้ง พบว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 nm และมีค่าเฉลี่ยของการฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 23.71 ซึ่งค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.10 จากนั้นนำค่าเฉลี่ยที่ได้มาคำนวณหาค่าการฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ พบว่าค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีค่าเท่ากับ 5.03  $\mu\text{M}$

ตารางที่ 4.10 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตร

Emission ( $\lambda_{\text{max}}$ )	Number of Samples										Average	SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
554	22.74	22.36	23.78	23.08	24.55	23.44	24.26	24.07	24.74	24.11	23.71	0.79

#### 4.5 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร

4.5.1. การเตรียมสารสำหรับตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร

##### วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 mg/mL ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลายเข้มข้น (stock solution) ของไอออนโลหะ 16 ชนิด เข้มข้น 400  $\mu\text{M}$  ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน
3. นำสารละลายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายของโลหะและทำรีเอเจนต์แบลนด์โดยใช้น้ำปราศจากไอออนแทนไอออนโลหะ เจือจางสารละลายให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการ ในหลอดหมุนเหวี่ยงขนาด 1.5 mL โดยกำหนดความเข้มข้นสุดท้ายของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ในการวัดด้วยมีค่าเท่ากับ 0.001 และ 0.02 mg/mL ตามลำดับ โดยปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 100  $\mu\text{L}$
4. นำตัวอย่างที่เตรียมใส่ในท่อใส่สารระดับมิลลิลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Spectrometer รุ่น AvaSpec-2048 โดยสแกนที่ความยาวคลื่น 400-800 nm
5. บันทึกผลการทดลอง

6. นำผลที่ได้มา overlay และสร้างกราฟเส้นตรงตามสมการของ Beer's Law

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานวิจัยซึ่งสนับสนุนโดยศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร สำนักงานปลัดกระทรวงศึกษาธิการ

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5.2 ผลการตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1)

4.5.2.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และความสามารถในการตรวจจับไอออนปรอท

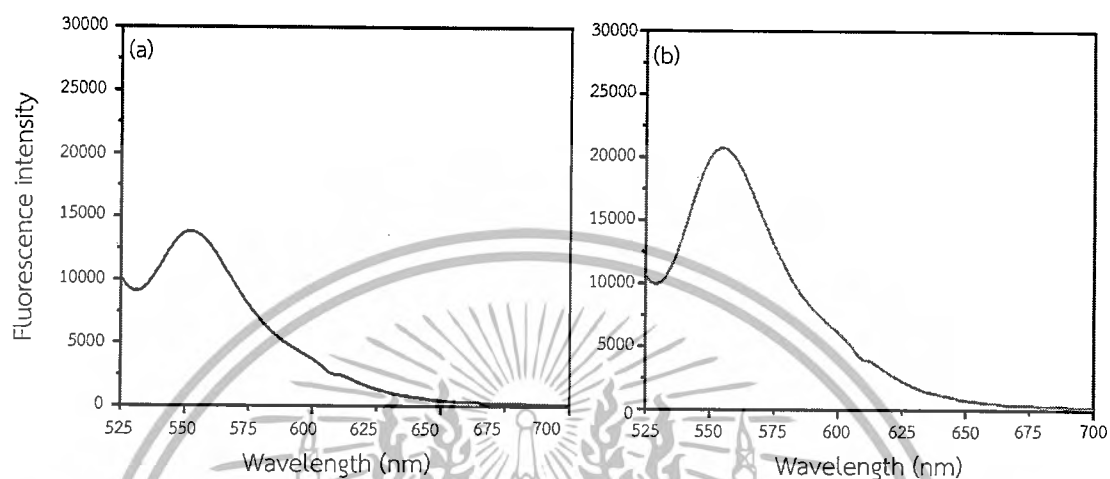
การออกแบบการตรวจวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร โดยท่อที่ได้นำมาศึกษามีปริมาตรอยู่ที่ 50  $\mu\text{L}$  เพื่อใช้ในการทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับเครื่องมาตรฐานที่ต้องใช้สารตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการตรวจวัดในแต่ละครั้ง โดยในส่วนนี้จะทำการตรวจวัดเฉพาะไอออนปรอทเนื่องจากผลการทดสอบที่ได้จากเครื่องมาตรฐานที่กล่าวมาข้างต้น บ่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M1) มีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอท โดยการทดลองนี้ทำการศึกษาการเพิ่มของสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M1) โดยทำการตรวจวัดสัญญาณ 2 แบบ คือแบบแรกไม่มีการรบกวนภาคนาโนเหล่านี้ด้วยสนามแม่เหล็กมาที่จุดตรวจวัด และแบบที่สองทำการรบกวนภาคนาโนไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็กหลังจากจับไอออนโลหะแล้ว ดังรูป 4.33a และ b



รูปที่ 4.33 การเตรียมอนุภาคแม่เหล็กในท่อใส่สารขนาดไมโครลิตร (a) ไม่มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็ก และ (b) มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก

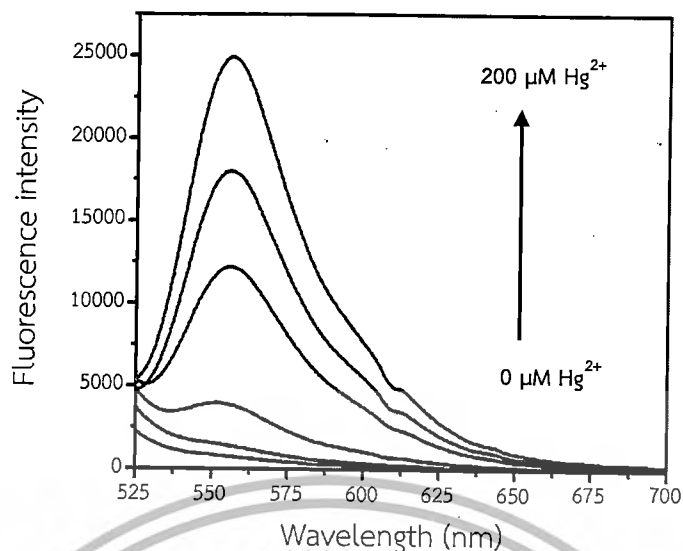
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการวัดค่าฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่อง Avantes Spectrometer โดยใช้อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโนที่เคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (M1) 0.001 mg/mL และความเข้มข้นสุดท้ายของไอออนปรอทที่ความเข้มข้น 200  $\mu\text{M}$  จากการทดลองบ่งชี้ว่าเมื่อมีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กไว้ที่จุดตรวจวัด ส่งผลทำให้ค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.34



รูปที่ 4.34 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1 = 0.001 mg/mL) (a) ไม่มีมีการตรึงอนุภาคแม่เหล็ก และ (b) มีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก

การทดลองต่อมาทำการทดลองหาช่วงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง และหาปริมาณไอออนปรอทน้อยที่สุดที่อนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) สามารถตรวจวัดได้ ในการทดลองนี้ใช้อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโนเคลือบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน (M1) เท่ากับ 0.001 mg/mL และทำการวัดสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ของสารเมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ 0, 12.5, 25, 50, 100 และ 200  $\mu\text{M}$  โดยทำการทดลอง 3 ซ้ำ ทุกความเข้มข้นของปรอทเพื่อหาค่า error bar ผลการทดลองบ่งชี้ว่าค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท แสดงดังรูปที่ 4.35 จากนั้นนำค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตรของแต่ละความเข้มข้นมาพล็อตกราฟ พบว่าได้กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง แสดงดังรูปที่ 4.36 พบว่ามีค่า  $R^2=0.9973$  โดยในการทดลองใช้พลังงานกระตุ้นเป็น LED ในช่วงแสงสีเขียวที่ความยาวคลื่น ( $\lambda_{\text{max}}$ ) เท่ากับ 500 nm ซึ่งเป็นค่าเดียวกับที่ใช้กับเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์มาตรฐาน



รูปที่ 4.35 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6 จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1 = 0.001 mg/mL) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ ในน้ำ

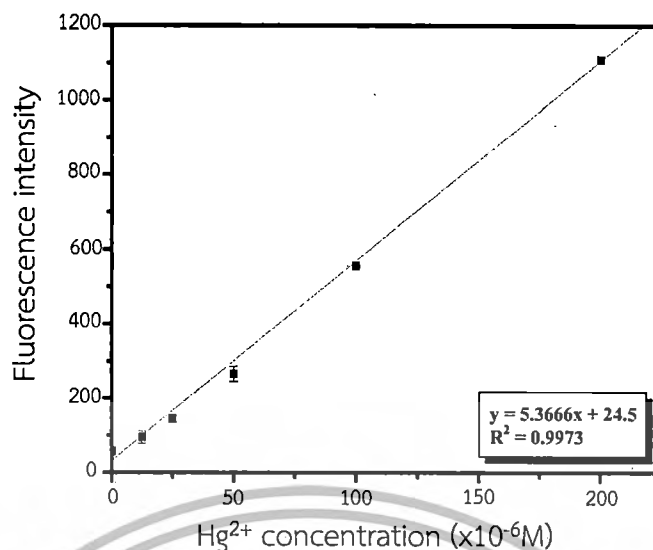
#### 4.5.2.2 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6 จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1) ในท่อใส่สารขนาดไมโครลิตร โดยทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6 จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M1 = 0.001 mg/mL) ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer LS-55 Fluorescence Spectrometer ทั้งสิ้น 5 ครั้ง พบว่าอนุพันธ์โรดามีน 6 จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์มีค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{Em}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 nm และมีค่าเฉลี่ยการฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 54.5232 ซึ่งค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.11 จากนั้นนำค่าเฉลี่ยที่ได้มาคำนวณหาค่าการฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ พบว่าค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6 จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์มีค่าเท่ากับ 6.22  $\mu\text{M}$

ตารางที่ 4.11 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตร

Emission ( $\lambda_{max}$ )	Number of Samples					Average	SD
	1	2	3	4	5		
556.191	55.5749	55.2204	54.5176	53.7101	53.1931	54.5232	1.1207

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



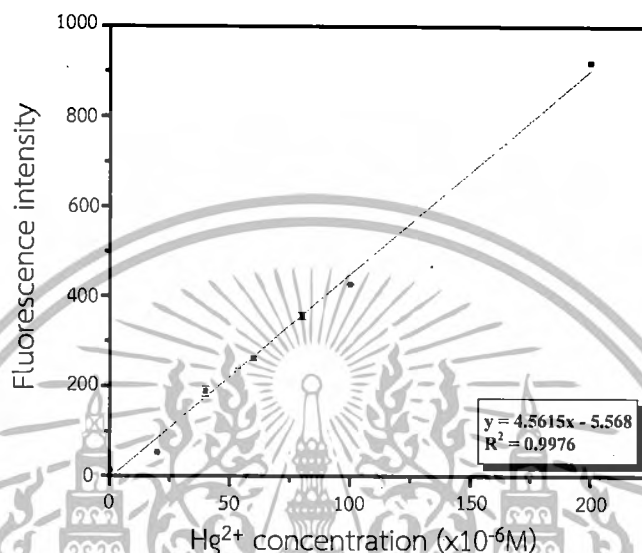
รูปที่ 4.36 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M1) เมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ

#### 4.5.3 ผลการทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2)

##### 4.5.3.1 การทดสอบสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และความสามารถในการตรวจจับไอออนปรอท

การออกแบบการตรวจวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร โดยท่อที่ได้นำมาศึกษามีปริมาตรอยู่ที่ 50  $\mu\text{L}$  เพื่อใช้ในการทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับเครื่องมาตรฐานที่ต้องใช้สารตัวอย่าง 3 มิลลิลิตร ในการตรวจวัดในแต่ละครั้ง โดยในส่วนนี้จะทำการตรวจวัดเฉพาะไอออนปรอทเนื่องจากผลการทดสอบที่ได้จากเครื่องมาตรฐานที่กล่าวมาข้างต้น บ่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M2) มีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอทเช่นเดียวกัน สำหรับการวัดค่าฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน (M2) ได้มีการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กในท่อใส่สารขนาดไมโครลิตรสองแบบ (a และ b) ดังรูป 4.33 และทำการวัดฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่อง Avantes Spectrometer โดยใช้อนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์นาโน 0.02 mg/mL และไอออนปรอทที่ความเข้มข้น 200  $\mu\text{M}$  จากการทดลองบ่งชี้ว่าเมื่อมีการตรึงอนุภาคแม่เหล็กไว้ที่จุดตรวจวัด ส่งผลทำให้ค่าการฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.37

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณไอออนปรอท แสดงดังรูปที่ 4.39 จากนั้นนำค่าการฟลูออเรสเซนซ์ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตรของแต่ละความเข้มข้นมาพล็อตกราฟ พบว่าได้กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงแสดงดังรูปที่ 4.39 โดยมีค่า  $R^2=0.9976$  โดยในการทดลองใช้พลังงานกระตุ้นเป็น LED ในช่วงแสงสีเขียวที่มีความยาวคลื่น ( $\lambda_{max}$ ) เท่ากับ 500 nm ซึ่งเป็นค่าเดียวกับที่ใช้กับเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์มาตรฐาน



รูปที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2 = 0.02 mg/mL) เมื่อมีไอออนปรอทที่มีความเข้มข้นต่างๆ

#### 4.5.3.2 การศึกษาค่า Limit of detection (LOD)

การหาค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2) ในท่อใส่สารขนาดไมโครลิตร โดยทำการวัดค่าการฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ (M2 = 0.02 mg/mL) ด้วยเครื่อง Avantes Spectrometer ทั้งสิ้น 10 ครั้ง พบว่ามีค่าการฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{em}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 nm และมีค่าเฉลี่ยของการฟลูออเรสเซนซ์เท่ากับ 11.53 แสดงดังตารางที่ 4.12 นำค่าเฉลี่ยที่ได้มาคำนวณหาการฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัดไอออนปรอทต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ พบว่าค่า Limit of detection (LOD) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์มีค่าเท่ากับ 4.42  $\mu$ M

ตารางที่ 4.12 ค่าฟลูออเรสเซนซ์สูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) ที่ตำแหน่ง 556.191 นาโนเมตร

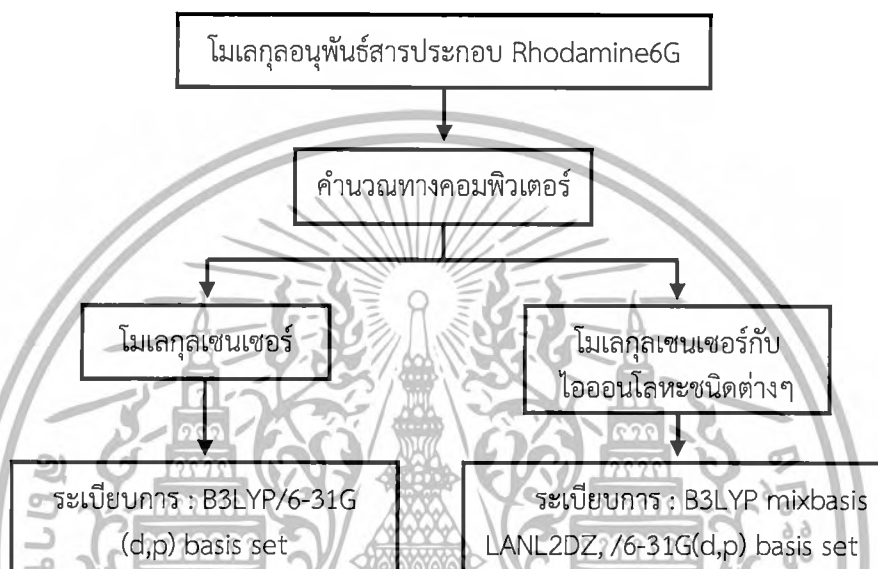
Emission ( $\lambda_{max}$ )	Number of Samples										Average	SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
556.191	13.04	12.99	12.88	10.95	10.80	10.72	10.70	11.44	10.49	11.27	11.53	1.03335

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### การวิเคราะห์การตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางเคมีควอนตัม

บทที่ 5 กล่าวถึงเทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม (Quantum Chemical Calculations) ผลการวิจัย และการอภิปรายผลการวิจัยที่ได้ทำการศึกษาทางด้านทฤษฎี โดยใช้การคำนวณทางเคมีควอนตัม เพื่อยืนยันผลที่ได้เปรียบเทียบกับผลการทดลอง



รูปที่ 5.1 แผนภาพการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บีสเอมีน

#### 5.1 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม (Quantum Chemical Calculations)

การศึกษาทางด้านทฤษฎีโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัมถือเป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยในสาขาเคมีเชิงคำนวณ (Computational Chemistry) การคำนวณทางเคมีควอนตัมสามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงาน สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ออร์บิทัลของโมเลกุล และสมบัติทางสเปกโทรสโกปี ของโมเลกุลทางเคมีเพื่อใช้ประกอบการอธิบายธรรมชาติของโมเลกุล

คำว่า “เคมีเชิงทฤษฎี” หมายถึง การใช้คณิตศาสตร์มาใช้อธิบายทางด้านเคมี ในขณะที่ทาง “เคมีเชิงคำนวณ” นั้นหมายถึงการใช้วิธีทางคณิตศาสตร์ที่ได้พัฒนาขึ้นมาเป็นอย่างดี แทรกเข้าไปในโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้คำนวณหาโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของโมเลกุล โดยพบว่า การคำนวณที่ได้ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลเป็นหลัก ซึ่งวิธีการทางเคมีเชิงคำนวณนั้นมีตั้งแต่วิธีที่แม่นยำสูงไปจนถึงแค่การประมาณการ (Approximation) โดยวิธีที่มีความแม่นยำสูงนั้นเหมาะสำหรับใช้คำนวณระบบที่มีขนาดเล็กหรือโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมเพียงไม่กี่อะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) เป็นวิธีหนึ่งที่เหมาะสมความสำเร็จเป็นอย่างมากสำหรับใช้อธิบายสมบัติต่างๆ ของโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวน ไม่เพียงเท่านั้นยังสามารถนำมาใช้คำนวณหาสมบัติต่างๆของโปรตีน โมเลกุลซูปรา และวัสดุนาโนได้เป็นอย่างดีเช่นกัน ต่อมามีการนำมาใช้ในการออกแบบโครงสร้างโมเลกุลเพื่อหาสีย้อมไวแสงโครงสร้างใหม่ที่คาดว่าจะมีค่าการดูดกลืนแสงสูง มีความสามารถในการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ดีระหว่างสีย้อมกับโลหะออกไซด์ โดยแนวคิดหลักของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นคือ การอธิบายถึงอันตรกิริยาระบบของเฟอร์มิออน (fermions) ต่างๆ อันได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอน และนิวตรอน ผ่านความหนาแน่นของเฟอร์มิออนเหล่านั้นในระบบ โดยไม่ผ่านฟังก์ชันคลื่นของเฟอร์มิออน กล่าวคือสำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนเท่ากับ  $N$  ตัวซึ่งมีพฤติกรรมเป็นไปตามหลักของเพาลี (Pauli) นั่นคืออิเล็กตรอนจะผลักกันเองผ่านพลังงานศักย์คูลอมบ์ (Coulomb potential) นั้นหมายความว่าตัวแปรพื้นฐานของระบบจึงขึ้นอยู่กับ ระยะพิคัดหรือโคออร์ดิเนตเท่านั้นที่ถูกนำมาใช้ฟังก์ชันนัลความหนาแน่น โดยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นในปัจจุบันได้ถูกออกแบบพัฒนาเป็นระดับย่อยต่างๆ โดยระดับทฤษฎีที่พบว่าเป็นที่นิยมนำมาใช้ในงานวิจัยได้แก่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/LANL2DZ, PBEPBE/6-31G(d,p), LSDA/6-31G(d,p) และ B3PW91/6-31G(d,p) เป็นต้น [117]

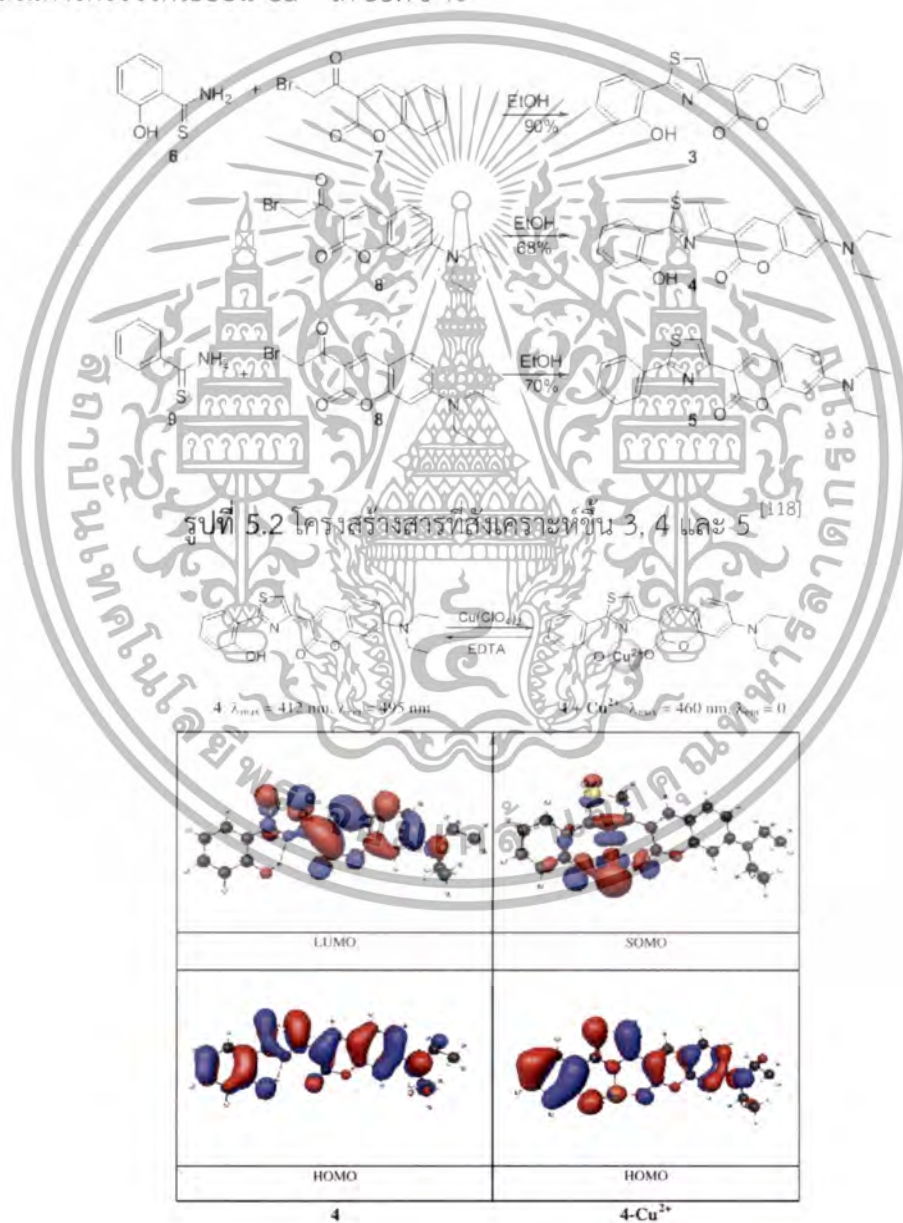
ปัจจุบันได้มีการนำการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม มาทำการศึกษาการออกแบบโมเลกุลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนโลหะโดยอาศัยการคำนวณบนเครื่องคอมพิวเตอร์โดยคำนวณทั้งทางกลศาสตร์โมเลกุล และกลศาสตร์ควอนตัมเพื่อให้ได้โครงสร้างสามมิติที่มีพลังงานต่ำสุด จากนั้นนำไปคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์โดยใช้ระเบียบวิธีทางควอนตัม Density Functional Theory (DFT) และ Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) ซึ่งสามารถอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนด้วยในออร์บิทัลด้วยเซตมูลฐาน (basis set) โดยจะพิจารณาการจัดเรียงตัวโครงสร้างของโมเลกุลทั้งในสภาวะที่สภาวะพื้น (ground state, สภาวะก่อนโดนกระตุ้นด้วยแสง) และสภาวะการกระตุ้น (excited state) เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจะเกิดการกระโดดของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลทำให้เกิดการดูดกลืนแสงและการคายแสงของสาร จากข้อมูลที่ได้ทำให้ทราบสมบัติการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของสาร ซึ่งสามารถใช้ในการทำนายสมบัติของสารก่อนทำการสังเคราะห์ เพื่อประหยัดเวลา ค่าใช้จ่าย และลดการสูญเสียสารเคมีโดยไม่จำเป็น

## 5.2 ตัวอย่างงานวิจัยที่ได้มีการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลสำหรับตรวจวัดไอออนโลหะโดยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมี

การศึกษาความเป็นไปได้หรือโอกาสในการตรวจวัดไอออนด้วยโครงสร้างทางโมเลกุลที่ถูกออกแบบขึ้นนั้น โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) ได้มีการศึกษาเพิ่มขึ้นเพื่อช่วยยืนยันลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและบ่งบอกความจำเพาะของโมเลกุลเซนเซอร์ต่อไอออนโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างเช่นในปี ค.ศ. 2011 Aasif Helal และคณะ [118] ได้ทำการออกแบบโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์โดยการปรับเปลี่ยนหมู่ในโครงสร้าง coumarin สามแบบ (3, 4, และ 5) ดังรูปที่ 5.2 จากนั้นทำการทดสอบคุณสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไป และความจำเพาะเจาะจง พบว่าโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ 4 มีความจำเพาะเจาะจงสูงกับ ไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  และได้มีการนำเทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัม มาช่วยในการยืนยันผล จากรูปที่ 5.3 แสดงกลไกการจับไอออนของโมเลกุลเซนเซอร์ 4 บ่งชี้ว่าเกิดการดักจับไอออนที่บริเวณหมู่ออกซิเจนสองตำแหน่งดังรูป และเมื่อทำการคำนวณทางคอมพิวเตอร์โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G เมื่อมีไอออนโลหะ พบว่าที่ระดับชั้น LUMO อิเล็กตรอนมีการกระจายตัวที่บริเวณไอออนโลหะเพิ่มขึ้น ซึ่งคิดเป็นโอกาสในการตรวจวัดไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  ได้ 53.70 %

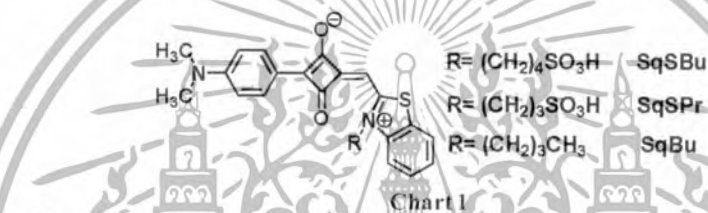


รูปที่ 5.3 ภาพการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ 4 และภายหลังการ

เติมไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  จากการคำนวณ โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G [118]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

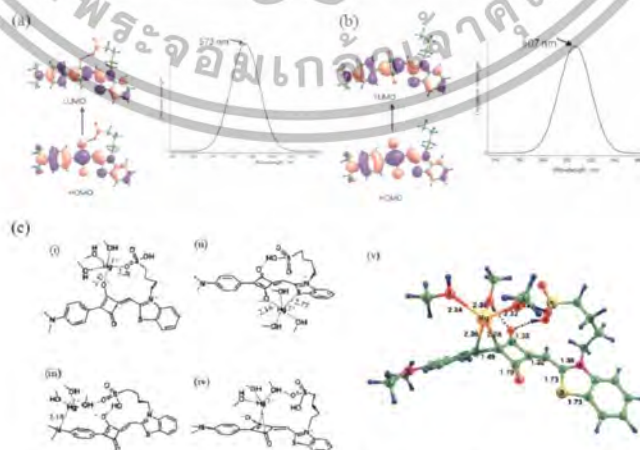
ในปี ค.ศ. 2013 K.M. Shafeekh และคณะ [119] ทำการออกแบบโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์ เซนเซอร์โดยมีโครงสร้าง ดังรูปที่ 5.4 จากนั้นทำการทดสอบคุณสมบัติทางแสงที่สภาวะต่างๆ พบว่ามีค่าสเปกตรัมดังตารางที่ 5.1 จากนั้นทำการทดสอบความจำเพาะเจาะจง พบว่าโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์ เซนเซอร์ทั้งสามชนิดมีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออน  $Hg^{2+}$  และได้มีการนำเทคนิคการวิเคราะห์เชิงทฤษฎีทางเคมีควอนตัมมาศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลอง โดยผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงของเซนเซอร์ SqSBu และ SqBu มีค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 537 607 nm ตามลำดับ ดังรูปที่ 5.5 a, b ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทดลอง ที่มีค่าการดูดกลืนแสงที่ 590 nm นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการจัดวางไอออนเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรในการจับกับไอออนปรอท โดยพบว่าโครงสร้าง iv (รูปที่ 5.5 c) เป็นโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุดของ SqSBu มีค่าพลังงานในการทำปฏิกิริยาของ (iv), (i), (ii) และ (iii) เท่ากับ 55.0, 52.2, 40.7 และ 38.2 kcal/mol ตามลำดับ



รูปที่ 5.4 แสดงโครงสร้างสารที่สังเคราะห์ขึ้น SqSBu, SqSPr และ SqBu [119]

ตารางที่ 5.1 คุณสมบัติทางแสงของสาร SqSBu, SqSPr และ SqBu ในสารละลายแอลกอฮอล์ [119]

Solvent	SqSBu			SqSPr			SqBu		
	Abs. $\lambda_{max}$	Emis. $\lambda_{max}$	$\phi$	Abs. $\lambda_{max}$	Emis. $\lambda_{max}$	$\phi$	Abs. $\lambda_{max}$	Emis. $\lambda_{max}$	$\phi$
MeOH	590 nm	656 nm	0.22	590 nm	658 nm	0.18	590 nm	658 nm	0.18
EtOH	594 nm	658 nm	0.33	595 nm	657 nm	0.34	596 nm	659 nm	0.33
PrOH	594 nm	655 nm	0.41	594 nm	654 nm	0.39	598 nm	656 nm	0.43
BuOH	596 nm	652 nm	0.45	596 nm	654 nm	0.42	601 nm	658 nm	0.50



รูปที่ 5.5 (a) ภาพแสดงการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง และ (b) ค่าการดูดกลืนแสงของ

SqSBu และ SqBu โดยใช้ระเบียบวิธี BLYP/6-311G(d,p) level และการจัดวางไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

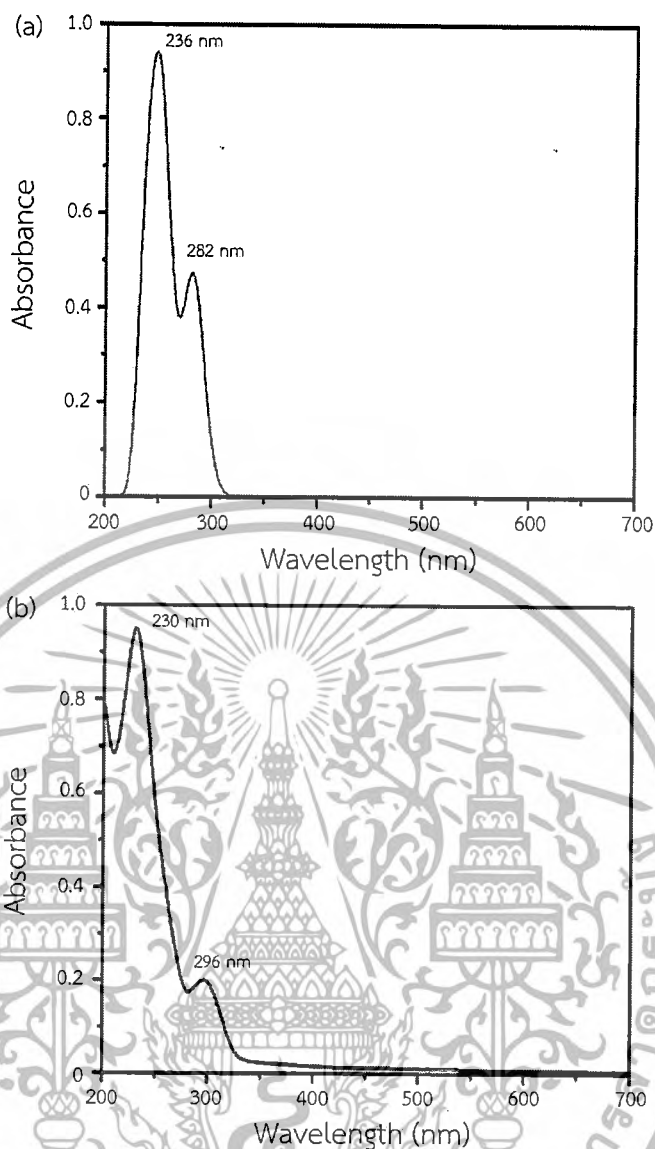
### 5.3 การวิเคราะห์การตรวจวัดไอออนด้วยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัม

โดยงานวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP คำนวณด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาทางทฤษฎีนี้สามารถทำนายแนวโน้มสมบัติทางโครงสร้างระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลที่เหมาะสมเพื่อนำมาวิเคราะห์เปรียบเทียบผลที่ได้การคำนวณและจากการทดลอง โดยการนำทฤษฎีความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Density functional theory; DFT) และวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d) เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สภาวะพื้น (ground state) ของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน จากนั้นทำการคำนวณค่าพลังงานที่สภาวะเร้า (TD-DFT) เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นตั้งแต่พลังงานสภาวะเร้าที่ 1-10 รวมทั้งคำนวณค่าพลังงานการดูดกลืนพลังงาน และการกระจายตัว (Density Of State) ของอิเล็กตรอนแต่ละส่วนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ในการศึกษาอิทธิพลของไอออนของโลหะผ่านวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธีผสมระหว่าง B3LYP/lanl2dz สำหรับอะตอมโลหะและ B3LYP/6-31G(d) สำหรับอะตอมอื่นๆ ที่ไม่ใช่โลหะ

#### 5.3.1 คุณสมบัติการดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ )

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นอิเล็กตรอน (DFT) สามารถนำมาใช้การคำนวณเพื่อหาค่าการดูดกลืนพลังงาน และการกระจายตัวของอิเล็กตรอนแต่ละส่วนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นตั้งแต่พลังงานสภาวะเร้าที่ 1-10 พบพีคการดูดกลืนแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ในช่วงความยาวคลื่นสองตำแหน่งคือ 236 และ 282 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 5.6a ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น ซึ่งเป็นการทรานซิชันจาก HOMO ไปที่ LUMO+2 และ HOMO-10 ไปที่ LUMO นอกจากนี้ยังสามารถแสดงโอกาสของค่าพลังงานที่อิเล็กตรอนสามารถใช้ในการเปลี่ยนสถานะได้ซึ่งมีค่าเท่ากับ 57% และ 40% ตามลำดับ และเมื่อทำการวิเคราะห์ผลการคำนวณเทียบกับการทดลอง บ่งชี้ว่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีลักษณะและตำแหน่งของสเปกตรัมที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองในสภาวะจริงในสารละลายที่เป็นน้ำปราศจากไอออน ที่ความเข้มข้น 20  $\mu\text{M}$  โดยเครื่อง T90+ UV-Visible Spectroscopy ซึ่งให้ค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นสองตำแหน่งคือ 230 และ 296 nm แสดงดังรูปที่ 5.6b โดยที่ตำแหน่ง 230 nm เป็นสเปกตรัมที่ได้จากโครงสร้างอะโรมาติกที่จัดเรียงแบบแอนทราซีน (Anthracene) และที่ตำแหน่ง 296 nm จากโครงสร้างอะโรมาติกแบบอินดีน (Indene) โดยค่าดูดกลืนแสงที่ได้สามารถคำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ) ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน แสดงดังตารางที่ 5.2 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ) ที่ได้จากการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.6 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้จากการคำนวณ และ (b) จากการทดลองของอนุพันธ์โรตามีน 6 จี ในสถานะที่เป็นน้ำ

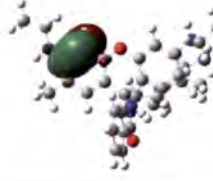
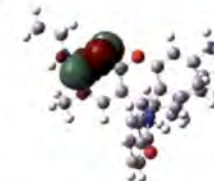
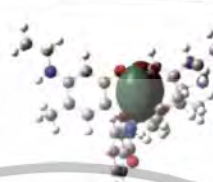
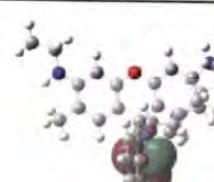
ตารางที่ 5.2 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gab}$ ) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (Oscillator Strength,  $f$ ) และการทรานซิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT-B3LYP (ในสถานะน้ำ)

Electronic transition	$E_{gab}^1$ (eV)	$\lambda_{max}^1$ (nm)	$f$	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	$E_{gab}^2$ (eV)	$\lambda_{max}^2$ (nm)
$S_0 \rightarrow S_1$	4.3815	282	0.2182	H-0 $\rightarrow$ L+1 (57%)	4.1892	296
$S_0 \rightarrow S_6$	5.2516	236	0.2038	H-10 $\rightarrow$ L-0 (40%)	5.3913	230

1: ผลจากการคำนวณ, 2: ผลจากการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5.3 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO

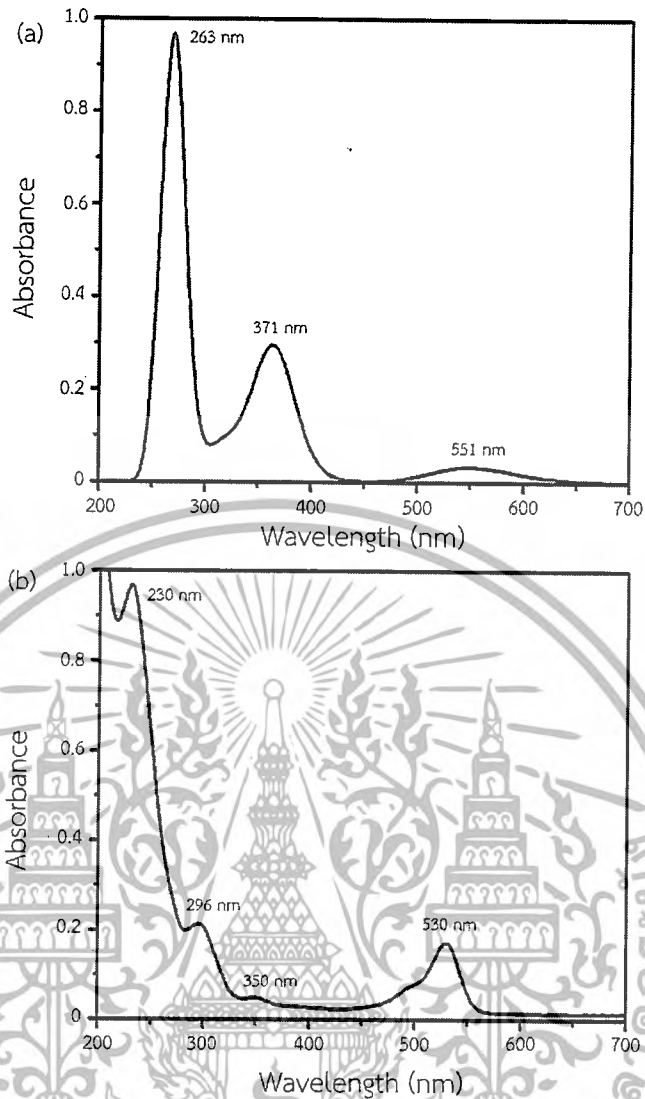
$\lambda_{max}^2$ (nm)	ระดับพลังงาน	
282 nm	HOMO-1 	LUMO+1 
236 nm	HOMO-10 	LUMO 

จากตารางที่ 5.3 เป็นการแสดงการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยพบว่าเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานหรือการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่ค่าหนึ่งแล้วอิเล็กตรอนจะเกิดการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปสถานะกระตุ้น จากภาพแสดงให้เห็นว่าเมื่อได้รับพลังงานที่ค่า 4.3815 eV อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่โดยรอบในส่วนที่เป็นส่วนให้อิเล็กตรอนในโครงสร้างของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและเมื่อได้รับพลังงานที่ค่า 5.2516 eV โดยอิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่โดยรอบจากส่วนที่เป็นโครงสร้างวงอะโรมาติกของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนไปที่ส่วนที่รับอิเล็กตรอน

5.3.2 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเนื่องจากอิทธิพลของไอออนปรอทและค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{gap}$ )

การหาค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน หลังเติมไอออนปรอท ( $Hg^{2+}$ ) ในสภาวะที่เป็นน้ำ สามารถคำนวณได้จากการคำนวณโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยระเบียบวิธี TDDFT-B3LYP/6-31G (d,p) ให้ค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง 200-600 nm โดยใช้สัดส่วนการเกิดไอออนเชิงซ้อนที่สมบูรณ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนกับไอออนปรอทในอัตราส่วน 1 : 1 ซึ่งสัดส่วนที่ได้นี้มาจากผลการทดลอง ซึ่งค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่คำนวณได้ดังรูปที่ 5.7a โดยมีค่าการดูดกลืนแสงสามตำแหน่งคือ 263 , 371 และ 551 nm โดยที่ตำแหน่ง 551 nm เป็นสเปกตรัมที่ได้จากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากโมเลกุลของโรดามีน 6จี มายังไอออนโลหะโดยมีเปอร์เซ็นต์การทรานซิชันค่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตสูงสุด (97%) แสดงดังตารางที่ 5.4 และจากผลการทดลองโดยเครื่อง T90+ UV-Visible Spectroscopy บ่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน หลังเติมไอออนโลหะปรอทมีค่าการดูดกลืนแสงที่สี่ตำแหน่งคือ 230, 296 350 และ 530 nm ดังแสดงในภาพที่ 5.7b แสดงให้เห็นว่าค่าสเปกตรัมการดูดกลืนที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียง

กับผลการทดลอง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 5.7 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้จากการคำนวณ และ (b) จากการทดลองของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนหลังเติมไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) สภาวะที่เป็นน้ำ

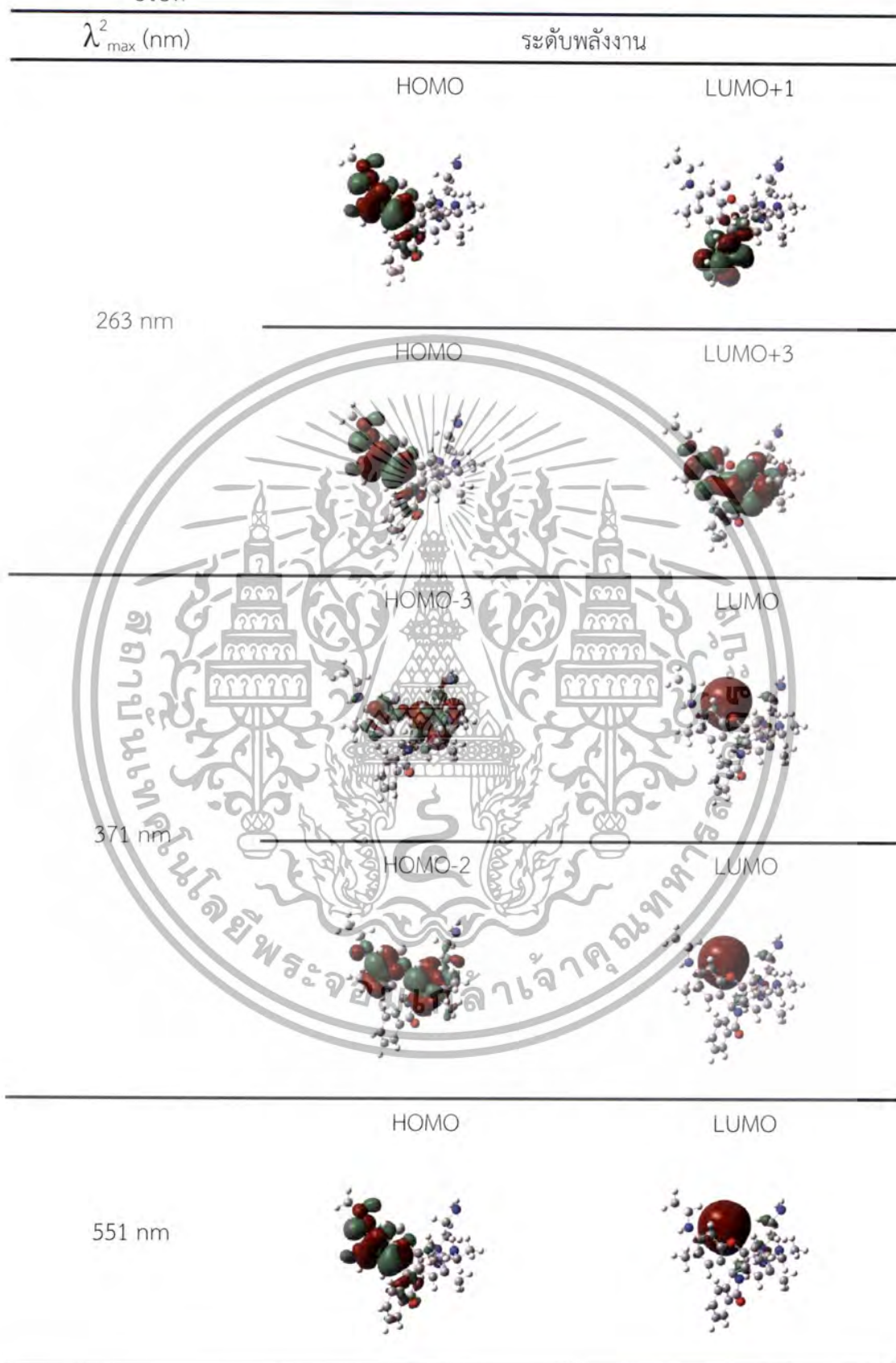
ตารางที่ 5.4 ค่าพลังงานแถบช่องว่าง ( $E_{\text{gab}}$ ) ค่าความแรงออสซิลเลเตอร์ (Oscillator Strength,  $f$ ) และการทรานซิชันที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT-B3LYP/6-31G(d,p) (ในสถานะน้ำ)

Electronic transition	$E_{\text{gab}}^1$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^1$ (nm)	$f$	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	$E_{\text{gab}}^2$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^2$ (nm)
$S_0 \rightarrow S_9$	4.6973	263	0.163	H $\rightarrow$ L+1 (49%)	5.3913	230
				H $\rightarrow$ L+3 (18%)		
$S_0 \rightarrow S_2$	3.3362	371	0.828	H-3 $\rightarrow$ L (57%)	3.5429	350
				H-2 $\rightarrow$ L (38%)		
$S_0 \rightarrow S_1$	2.2501	551	0.015	H $\rightarrow$ L (97%)	2.3396	530

1: ผลจากการคำนวณ, 2: ผลจากการทดลอง

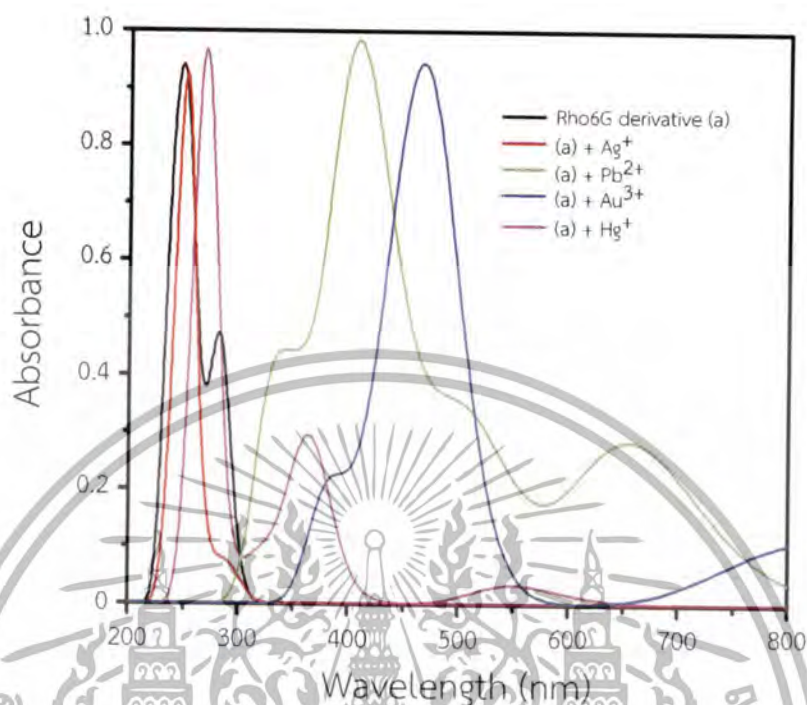
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5.5 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน HOMO และ LUMO หลังเติมไอออนโปรท



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.3.3 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเนื่องจากอิทธิพลของไอออนโลหะอื่นๆ



รูปที่ 5.8 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนหลังเติมไอออนต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณ

จากรูปที่ 5.8 การดูดกลืนพลังงานของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนที่มีการจับกับไอออนโลหะต่างๆ ได้แก่ ไอออนเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) ไอออนทอง ( $\text{Au}^3+$ ) ไอออนตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) และไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ตามลำดับ คำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี  $\text{cam-B3LYP/6-31G(d)}$  เพื่อไปหาค่าการดูดกลืนพลังงาน และการกระจายตัว (ความหนาแน่น) ของอิเล็กตรอนแต่ละส่วนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ในการศึกษาอิทธิพลของไอออนของโลหะผ่านวิธีการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี  $\text{B3LYP/mix basis}$  ระหว่าง  $\text{lanl2dz}$  และ  $\text{6-31G(d,p)}$  ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่ามีค่าการดูดกลืนพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีไอออนต่างๆ โดยจากกราฟบ่งชี้ว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) พบสเปกตรัมการพบการดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นสามตำแหน่งคือ 263 , 371 และ 551 nm โดยเมื่อมีไอออนเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) พบค่าการดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นสองตำแหน่งคือ 251 และ 248 nm ส่วนไอออนทอง ( $\text{Au}^3+$ ) ไอออนตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) เกิดการเลื่อนของค่าการดูดกลืนพลังงานจากประมาณ 200 nm ซึ่งอาจเกิดจากการจัดวางตำแหน่งของอิเล็กตรอนยังไม่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.3.3.1 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เนื่องจากอิทธิพลของไอออนโลหะ

ตารางที่ 5.6 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนขององค์ประกอบแต่ละส่วนของโครงสร้างหลังเติม ไอออนรบกวน

Molecule	Molecule structure	HOMO	LUMO
Rh6G derivative + Ag <sup>2+</sup>			
Rh6G derivative + Au <sup>2+</sup>			
Rh6G derivative + Pb <sup>2+</sup>			
Rh6G derivative + Hg <sup>2+</sup>			

จากตารางที่ 5.6 แสดงระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เนื่องจากอิทธิพลของไอออนโลหะแต่ละชนิด โดยไอออนที่นำมาศึกษาได้แก่ ไอออนเงิน (Ag<sup>+</sup>) ไอออนทอง (Au<sup>3+</sup>) ไอออนตะกั่ว (Pb<sup>2+</sup>) และไอออนปรอท (Hg<sup>2+</sup>) ตามลำดับ โดยมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนแบ่งเป็น 2 แบบคือการกระจายตัวของอิเล็กตรอนไปยังส่วนของไอออนโลหะ และการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนมีการกระจายตัวของไปยังส่วนของไอออนโลหะของไอออนตะกั่ว (Pb<sup>2+</sup>) และไอออนปรอท (Hg<sup>2+</sup>) และอิเล็กตรอนจะมีการกระจายตัวอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนเงิน (Ag<sup>+</sup>) ไอออนทอง (Au<sup>3+</sup>) แต่การกระจายตัวของอิเล็กตรอนนี้เป็นพลังงาน HOMO และ LUMO ของโมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นการหาพลังงานที่สามารถเปลี่ยนสถานะมากที่สุดในการทำนายการเกิดการตอบสนองกับไอออนของโลหะ จึงต้องมีการพิจารณาค่าการดูดกลืนพลังงานเพื่อเปลี่ยนสถานะที่ระดับพลังงานต่างๆ ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.3.3.2 การกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างโมเลกุลอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน จากการคำนวณ Density Of State (DOS) เนื่องจากอิทธิพลของไอออนโลหะ

ตารางที่ 5.7 เปอร์เซนต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนจากการคำนวณ Density Of State (DOS)

Metals	Molecular orbital	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	$E_{\text{stab}}^1$ (eV)	Fluorophore	Amine1	Amine2	Metals
Ag(I)	157	L+1	-1.06	100	0	0	0
	155	HOMO	-5.44	100	0	0	0
	158	L+2	-0.49	99	0	0	1
	154	H-1	-5.73	100	0	0	0
Pb(II)	151	L+3	-1.19	100	0	0	0
	142	H-5	-6.76	99	1	0	0
Au(III)	158	L+2	-1.79	100	0	0	0
	154	H-1	-6.85	16	1	78	5
Hg(II)	151	LUMO	-2.89	13	0	0	87
	152	HOMO	-5.43	100	0	0	0
	152	LUMO	-2.89	13	0	0	87
	148	H-3	-6.66	52	28	20	0
	152	LUMO	-2.89	13	0	0	0
	149	H-2	-6.07	100	0	0	0

จากตารางที่ 5.7 แสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนเมื่อมีไอออนรบกวนต่างๆ ได้แก่ไอออนเงิน ( $\text{Ag}^+$ ) ไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) ไอออนตะกั่ว ( $\text{Pb}^{2+}$ ) และไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ตามลำดับ มีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์และไอออนโลหะที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาการให้อิเล็กตรอนแก่ไอออนโลหะและการรับอิเล็กตรอนของไอออนโลหะจะเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนจะมีการเคลื่อนที่จากสถานะพื้นภายในโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ไปยังสถานะกระตุ้นของไอออนโลหะได้ โดยผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีไอออนเงิน และไอออนตะกั่ว อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่อยู่ภายในโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์และไม่มีการเคลื่อนที่มายังส่วน Amine1 และ 2 ซึ่งเป็นส่วนที่ใช้จับไอออน รวมทั้งไม่มีการเคลื่อนที่มายังส่วนของไอออนโลหะ เมื่อมีไอออนทอง ( $\text{Au}^{3+}$ ) พบว่าที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ภายในโมเลกุลเซนเซอร์และที่สถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่มายังส่วน Amine1 และ 2 ซึ่งเป็นส่วนที่ใช้จับไอออน รวมทั้งมีการเคลื่อนที่มายังส่วนของไอออนทองคิดเป็น 5% และเมื่อมีไอออนปรอท ( $\text{Hg}^{2+}$ ) พบว่าที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ภายในโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์และที่สถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่มายังส่วน Amine1 และ 2 ซึ่งเป็นส่วนที่ใช้จับไอออน รวมทั้งมีการเคลื่อนที่มายังส่วนของไอออนปรอทคิดเป็น 87% จากเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ได้จากการคำนวณ Density Of State (DOS) แสดงให้เห็นว่าอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนมีความจำเพาะเจาะจงสูงกับไอออนปรอท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 6

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาเซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักโดยการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ เพื่อศึกษาการเพิ่มระดับสัญญาณแสงเนื่องจากการรบกวนของอนุภาคนีไวท์จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็กมาที่จุดตรวจวัดหลังจากจับไอออนโลหะ โดยออกแบบการตรวจวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตรซึ่งมีปริมาตร 50  $\mu\text{L}$  เพื่อใช้ในการทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย โดยผลการทดลองเริ่มจากการศึกษาและทดสอบการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 2 ชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่ พอลิแซ็กคาไรด์ และพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะ ตรวจสอบลักษณะสัญญาณวิทยา และตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กที่เปลี่ยนแปลงไปของอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองแบบนี้ จากนั้นทำการทดสอบการตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคการตรวจวัดทางแสง ก่อนนำไปทดสอบการวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร เพื่อศึกษาการตรวจวัดสัญญาณแสงและการเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรบกวนของอนุภาคนีไวท์จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็ก รวมทั้งศึกษาโครงสร้างอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนทางด้านทฤษฎีโดยการคำนวณทางเคมีควอนตัม เพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และดูการเปลี่ยนแปลงทางการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเมื่อมีไอออนโลหะต่างๆ โดยในส่วนของเนื้อหาบทนี้จะแบ่งการสรุปผลออกเป็นข้อๆ ดังนี้

1. การศึกษาการพัฒนาเซนเซอร์ตรวจไอออนโลหะหนักสามารถสังเคราะห์โดยการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 2 ชนิด ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่ พอลิแซ็กคาไรด์ และพอลิเมทิลเมทาคริเลต ตามลำดับ โดยการเตรียมผิวของอนุภาคเหล็กออกไซด์นาโนด้วยด้วยโพลีเอทิลีนไกลคอลที่ปลายโครงสร้างเป็นหมู่เอมีนทั้งสองข้าง (Poly(ethylene glycol) bis(amine) Mw. 2000) และทำให้มีหมู่คาร์บอกซาลดีไฮด์ (Carboxaldehyde;  $-\text{CHO}$ ) ด้วยกลูตาไรลดีไฮด์ (Glutaraldehyde) ที่สามารถยึดเกาะกับอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนได้ โดยยืนยันผลจากการวิเคราะห์ทดสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)

การศึกษาลักษณะทางสัญญาณวิทยาของผลึกของอนุภาคแม่เหล็กทั้งสองชนิดที่ผ่านกระบวนการตรึงอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ 2 ชนิดคือ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคแม่เหล็กทั้งสองชนิดมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $10.09 \pm 3$  และ  $9.3 \pm 3$  nm ตามลำดับ ซึ่งอนุภาคแม่เหล็กชนิด  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  มีขนาดใหญ่กว่าผลึก  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ที่เตรียมขึ้น แต่มีความสม่ำเสมอทั้งรูปร่าง และขนาดมากกว่าผลึก  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ที่เตรียมขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็กแบบสั่นตัวอย่าง (Vibrating Sample Magnetometer; VSM) ของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดคือ  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ที่ถูกเตรียมผิวด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนยังคงแสดงสมบัติทางสารแม่เหล็กแบบชนิดพาราอิมกิวต์ โดยมีลักษณะของวงฮิสเทอรีซิสที่เรียวและแคบ โดยมีค่าแมกนีไทซ์อิ่มตัว ( $M_s$ ) เท่ากับ 12.140 และ 9.307 emu/g ตามลำดับ

2. การศึกษาการตรวจจับไอออนด้วยเทคนิคทางแสง บ่งชี้ว่าทั้งอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน ในรูปสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิด ล้วนแต่มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท โดยค่าการฟลูออเรสเซนซ์จะเพิ่มขึ้นและคงที่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จากนั้นทำการศึกษาผลของไอออนรบกวน ผลการทดลองบ่งชี้ว่าไอออนรบกวนอื่นๆ ไม่มีผลต่อสัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีไอออนปรอทของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของแม่เหล็กออกไซด์ ยกเว้นไอออนทองเนื่องจากไอออนทองจะเกิดการจับกับไอออนปรอทเกิดเป็นตะกอนเกิดขึ้น ส่งผลทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง ซึ่งจากข้อมูลด้านสิ่งแวดล้อมไอออนทองไม่พบได้ทั่วไปในสิ่งแวดล้อม ดังนั้นไอออนทองจึงไม่มีผลรบกวนสัญญาณเมื่อนำไปตรวจวัดไอออนปรอทที่พบในสิ่งแวดล้อม

การศึกษาค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน และอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกันโดยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี บ่งชี้ว่าค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิด มีค่าเท่ากับ 7.6 2.6 และ 3.9 ppb ตามลำดับ ซึ่งค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ดังกล่าวมีค่าเพียงพอในการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของไอออนปรอทที่พบในสิ่งแวดล้อม โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดซึ่งเคลือบด้วยสารต่างกัน ได้แก่ พอลิแซ็กคาไรด์ และพอลิเมทิลเมทาคริเลต สำหรับทดสอบการตรวจจับไอออนโลหะ และค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบสาร พอลิแซ็กคาไรด์สามารถยึดเกาะกับอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน โดยใช้ปริมาณอนุภาคแม่เหล็กและปริมาณไอออนปรอทที่น้อยกว่าอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต เพื่อให้ได้สัญญาณการฟลูออเรสเซนซ์ที่ใกล้เคียงกัน

3. การทดสอบการตรวจวัดไอออนโลหะหนักด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตรเพื่อทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสามารถตรวจวัดไอออนปรอทด้วยอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในรูปสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดได้ รวมทั้งสามารถเพิ่มระดับสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เนื่องจากการรวมตัวอนุภาคนาโนเหล่านี้ด้วยสนามแม่เหล็กมาที่จุดตรวจวัดหลังจากจับไอออนโลหะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง พลังงาน และสมบัติทางแสงของโมเลกุลสารอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีน เมื่อจับไอออนของโลหะ 4 ชนิด ไอออนเงิน ไอออนทอง ไอออนตะกั่ว และไอออนปรอท โดยใช้ระเบียบวิธีเด้นซิติฟังก์ชันแนล (DFT) ที่ระดับ B3LYP/6-31G (d,p) ซึ่งผลการทดลองสามารถยืนยันความจำเพาะของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนนี้ต่อไอออนปรอทได้

### ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเบื้องต้นในการตรวจวัดทางแสงด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตร เพื่อทดสอบสารที่มีปริมาณน้อย สามารถนำการทดลองนี้ไปพัฒนาต่อยอดโดยการออกแบบให้ได้ อุปกรณ์แบบพกพา ซึ่งน่าจะได้รับความสนใจเนื่องจากการวัดด้วยเครื่องมาตรฐานที่มีราคาแพงและเป็นเครื่องมือขนาดใหญ่ซึ่งไม่เหมาะกับการภาคสนาม จากผลทดลองที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐานถือว่าสามารถใช้ตรวจวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนในสารละลายและอนุพันธ์โรดามีน 6จี บิสเอมีนบนผิวอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์เมื่อมีการดักจับไอออนปรอทได้ แต่ยังคงพบว่าคุณค่าความเข้มข้นไอออนโลหะต่ำสุดที่ตรวจวัดด้วยท่อใส่สารระดับไมโครลิตรยังไม่เพียงพอที่จะนำไปตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของไอออนปรอทที่พบในสิ่งแวดล้อม ซึ่งอาจเกิดจากการจัดมุมระหว่างแสงที่ใช้กระตุ้นกับตัววัดสัญญาณยังไม่เหมาะสม และอาจเกิดการรบกวนสัญญาณเนื่องจากอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงการออกแบบระบบการตรวจวัดได้ค่าที่ใกล้เคียงกับเครื่องมาตรฐานยิ่งขึ้น หรือทำการปรับเปลี่ยนพอลิเมอร์ที่ใช้สำหรับเคลือบอนุภาคแม่เหล็กเพื่อไม่ให้เกิดการรบกวนสัญญาณแสง

## เอกสารอ้างอิง

- [1] (a) K.M.K Swamy, S.K. Ko, S.K. Kwon and et al. Boronic acid-linked fluorescent and colorimetric probes for copper ions. *Chemical Communication*. Vol. 45, 2008, pp. 5915-5917.
- (b) H. W. Liu, Y. T. Liu, B. Z. Wu, et al. Process sampling module coupled with purge and trap-GC-FID for in situ auto-monitoring of volatile organic compounds in wastewater. *Talanta*. Vol. 80, 2009, pp. 903-908.
- [2] Y. Zhou, X.Y. You, Y. Fang, and et al. A thiophen-thiooxorhodamine conjugate fluorescent probe for detecting mercury in aqueous media and living cells. *Organic and Biomolecular Chemistry*. Vol. 8, 2010, pp. 4819-4822.
- [3] E.Z. Jahromi, A. Bidari, Y. Assadi, M.R.M. Hosseinia,b and M.R.Jamali. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry Ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*. 2007, pp. 305-311.
- [4] P. K. Tewari and A. K. Singh. Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flameatomic absorption spectrometry (FAAS). *Talanta*. Vol. 53, 2001, pp. 823-833.
- [5] F. Zhao, S. P. McGrath and A. R. Crosland . Comparison of three wet digestion methods for the determination of plant sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Commun. Soil Sc. Plant Anal*. Vol. 25, 1994, pp. 407-418.
- [6] (a) D.S. McClure. Spin-Orbit Interaction in Aromatic Molecules, *J. Chem. Phys*. Vol. 20, 1952, pp. 682.
- (b) T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, and et al. A Novel Biomimetic Zinc(II)- Fluorophore Dansylamidoethyl-Pendant Macrocyclic Tetraamine1,4,7,10-Tetraazacyclododecane (Cyclen). *J. Am. Chem. Soc*. Vol. 118, 1996, pp. 12696-12703.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [7] S.C. Zimmerman and N.G. Lemcoff. Synthetic Hosts Via Molecular Imprinting Are Universal Synthetic Antibodies Realistically Possible. **Chem. Commun.** Vol. 1, 2004, pp. 5-14.
- [8] M. Shahid, P. Srivastava, S. S. Razi, R. Ali and A. Misra. Detection of Zn<sup>2+</sup> ion on a reusable fluorescent mesoporous silica beads in aqueous medium. **J Incl Phenom Macrocycl Chem.** Vol.77, 2013, pp. 241–248.
- [9] A. Alizadeh, M. M. Khodaei, Ch. Karami, M. S. Workentin, M. Shamsipur and M. Sadeghi. Rapid and selective lead (II) colorimetric sensor based on azacrown ether-functionalized gold nanoparticles. **Nanotechnology.** Vol. 21, 2010, pp. 315-503.
- [10] M. Crego-Calama and D.N. Reinhoudt. New Materials for Metal Ion Sensing by Self-Assembled Monolayers on Glass. **Adv. Mater.** Vol. 13(15), 2001, pp. 1171-1174.
- [11] Y. W. Jun, J. W. Seo, and J. Cheon, “Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences,” **Accounts of Chemical Research**, vol. 41, no. 2, 2008, pp. 179–189.
- [12] Y.P. He, S.Q. Wang, C.R. Li, and et al. Synthesis and characterization of functionalized silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> superparamagnetic nanocrystals for biological applications, **J. Phys. D: Appl. Phys.** Vol. 38, 2005, pp. 1342–1350.
- [13] L. G.Bach, Md. Rafiqul Islam, J. T. Kim, S. Y. Seo, K. T. Lim. Encapsulation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization. **Applied Surface Science.** Vol. 258, 2012, pp. 2959–2966.
- [14] W. Wang, Y. Zhang, Q. Yang, M. Sun, X. Fei, Y. Song, Y. Zhang and Y. Li. Fluorescent and colorimetric magnetic microspheres as nanosensors for Hg<sup>2+</sup> in aqueous solution prepared by sol–gel grafting reaction and host–guest interaction. **Nanoscale.** Vol. 5, 2013, pp. 4958–4965.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [15] Y. Ge, Y. Zhang, S. He, F. Nie, G. Teng and N. Gu. Fluorescence Modified Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles for High-Efficient Cellular Imaging. *Nanoscale Res Lett*. Vol.4, 2009, pp. 287–295.
- [16] B. Wang, J. Hai, Z. Liu, Q. Wang, Z. Yang and S. Sun. Selective Detection of Iron(III) by Rhodamine-Modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 49, 2010, pp. 4576–4579.
- [17] C.J. Cramer and D.G. Truhlar. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 11, 2009, pp. 10757-10816.
- [18] N. Wanichacheva. Design of Sensors for the Qualitative and Quantitative Determination of Metal Ions by Fluorescence Spectroscopy. *SWU Sci. J.* Vol. 27 No. 1, 2011.
- [19] (a) [http://www.planetagenda.com/top\\_20\\_hazardous\\_substances.htm](http://www.planetagenda.com/top_20_hazardous_substances.htm)  
 (b) Medical Management Guidelines for Acute chemical Exposures in Vol. 3 of the Managing Hazardous Material Incidents Series
- [20] (a) กระทรวงมหาดไทย, เรื่องความปลอดภัยในการทำงานเกี่ยวกับภาวะแวดล้อม (สารเคมี), ฉบับที่ 103, วันที่ 16 มีนาคม 2515  
 (b) กรมควบคุมมลพิษ, ผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชนและระบบนิเวศทางน้ำอันเนื่องมาจากสารปรอท. สำนักจัดการคุณภาพน้ำ มีนาคม 2556  
 (c) คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, กหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำผิวดิน. ฉบับที่ 8 พ.ศ. 2537
- [21] (a) L. Yang, Z. Mester and R.E. Sturgeon. Determination of methylmercury in fish tissues by isotope dilution SPME-GC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. 18, pp. 431– 436.  
 (b) Lee T. Determination of mercury compounds by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. *Chim. Acta.* 2000, pp. 197–205.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [22] Domaille, D. W., Que. E.-L. and Chang, C.-J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals. **Nature Chemical Biology**, Vol. 4, 2008 pp. 168-175.
- [23] B. Valeur and I Leray. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. **Coordination Chemistry Reviews**, Vol. 205, 2000, pp. 3-40.
- [24] Q.Y. Chen and C.F. Chen. A New Hg<sup>2+</sup> Selective Fluorescent Sensor Based on a Dansyl Amide-Armed Calix[4]-Aza-Crown. **Tetrahedron Letters**. Vol. 46, 2005, pp. 165-168.
- [25] S.K. Kim, S.H. Kim, H.J. Kim and et al. Indium(III)-Induced Fluorescent Excimer Formation and Extinction in Calix[4]Arene-Fluoroionophores. **Inorganic Chemistry**. Vol. 44, 2005, pp. 7866-7875.
- [26] J.S. Benco, H.A. Nienaber, K. Dennen and W.G. McGimpsey. A Fluoroionophore for Detection of Potassium Ions: 9-Anthryl-Substituted Azacrown Ether Covalently Linked to a 1,3-Alternate Calix[4]Arene. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 152, 2005, pp. 33-40.
- [27] N.J. Youn and S.-K. Chang. Dimethylcyclam Based Fluoroionophore Having Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> Selective Signaling Behaviors. **Tetrahedron Letters**. Vol. 46, 2005, pp. 125-129.
- [28] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi and M. Micheloni. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. **Coordination Chemistry Reviews**. Vol. 256, 2012, pp. 170-192.
- [29] J. Huang, X. Ma, B. Liu, Li. Cai, and et al. A colorimetric and ratiometric turn-on BODIPY-based fluorescent probe for double-channel detection of Cu<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup>. **Journal of Luminescence**. Vol. 141, 2013, pp. 130-136

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [30] N. Wanichacheva, M. Siriprumpoonthum, A. Kamkaew and K. Grudpan. Dual optical detection of a novel selective mercury sensor based on 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl subunits. **Tetrahedron Letters**. Vol. 5, 2009, pp. 1783–1786.
- [31] X.F. Yang, Y. Li and Q. Bai. A highly selective and sensitive fluorescein- based chemodosimeter for  $\text{Hg}^{2+}$  ions in aqueous media. **Analytica Chimica Acta**. Vol. 584, 2007, pp. 95–100.
- [32] N. Wanichacheva, J.S. Benco, C.R. Lambert and et al. A Highly selective bicyclic fluoroionophore for the detection of lithium ions. **Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 82, 2006, pp. 829-834.
- [33] N. Wanichacheva, J.S. Benco, C.R. Lambert and W.G. McGimpsey. A highly selective bicyclic fluoroionophore for the detection of lithium ions. **Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 82, 2006, pp. 829-834.
- [34] D. Taziaux, J.-Ph. Soumillion and J.-L. Habib Jiwan. Photophysical and Complexing Properties of New Fluoroionophores Based on Coumarin 343 Linked to Rigidified Crown-Ethers. **Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 162, 2004, pp. 599-607.
- [35] V.V. Martin, A. Rothe and K.R. Gee. Fluorescent Metal Ion Indicators Based on Benzoannelated Crown Systems: A Green Fluorescent Indicator for Intracellular Sodium Ions. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**. Vol. 15, 2005, pp. 1851-1855.
- [36] J.S. Benco, H.A. Nienaber, K. Dennen and W.G. McGimpsey. A Fluoroionophore for Detection of Potassium Ions: 9-Anthryl-Substituted Azacrown Ether Covalently Linked to a 1,3-Alternate Calix[4]Arene. **Photo chemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 152, 2005, 33-40.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [37] R. G. Pearson and J. Songstad. Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**. 1967, pp.1827-1837.
- [38] [http://en.wikipedia.org/wiki/HSAB\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/HSAB_theory)
- [39] K. Rurack, U. Resch-Genger, J.L. Bricks and M. Spieles 2000. Cation-Triggered “Switching On” of the Red/Near Infra-Red (NIR) Fluorescence of Rigid Fluorophore-Spacer-Receptor Ionophores. **Chemical Communication**, pp. 2103-2104.
- [40] K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger and J. Daub. A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg(II), Ag(I), and Cu(II) with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units. **Journal of American Chemical Society**. Vol. 122, 2000, pp. 968-969.
- [41] S.H. Kim, K.C. Song, S. Ahn, Y.S. Kang, and S.-K. Chang. Hg<sup>2+</sup>-Selective Fluoroionophoric Behavior of Pyrene Appended Diazatetrathia-Crown Ether. **Tetrahedron Letters**. Vol. 47, 2006, pp. 497-500.
- [42] S.H. Kim, N.J. Youn, J.Y. Park, M.G. Choi and S.-K. Chang. Selective Chemosensing of Hg<sup>2+</sup> Ions by Diazatetrathia-Crown Ether Having Nitrobenzoxadiazolyl Subunits. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. Vol. 27, 2006, pp. 1553-1556.
- [43] M. Kadarkaraisamy and A.G. Sykes. Selective Luminescence Detection of Cadmium(II) and Mercury(II) Utilizing Sulfur-Containing Anthraquinone Macrocycles (Part 2) and Formation of an Unusual Hg<sup>2+</sup> Crown Ether Dimer via Reduction Of Hg(II) by DMF. **Polyhedron**. Vol. 26, 2007, pp. 1323-1330.
- [44] S. Yoon, A.E. Albers, A.P. Wong and C.J. Chang. Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor. **Journal of American Chemical Society**. Vol. 127, 2005, pp. 16030-16031.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [45] M. Shamsipur, M. Hosseini, K. Alizadeh and et al. Novel fluorimetric bulk optode membrane based on a dansylamidopropyl pendant arm derivative of 1-aza-4,10-dithia-7-oxacyclododecane ([12]aneNS<sub>2</sub>O) for selective subnanomolar detection of Hg(II) ions. **Analytica Chimica Acta**. Vol. 533, 2005, pp. 17-24.
- [46] N. Wanichacheva, A. Kamkaew, S. Watpathomsub, V.S. Lee and K. Grudpan. 2-[3-(2-Aminoethylsulfanyl)Propylsulfanyl]Ethanamine Bearing Dansyl Subunits: An Efficient, Simple, and Rapid Fluorometric Sensor for the Detection of Mercury(II) Ions. **Chemistry Letters**. Vol. 39, 2010, pp. 1099-1101.
- [47] Y. Shiraishi, S. Sumiya, Y. Kohno and T. Hirai. A Rhodamine-Cyclen Conjugate as a Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for Hg (II). **Journal of Organic Chemistry**. Vol. 73, 2008, pp. 8571-8574.
- [48] T. Li, Z. Yang, Y. Li, Z. Liu, G. Qi and B. Wang. A Novel Fluorescein Derivative as a Colorimetric Chemosensor for Detecting Copper(II) Ion. **Dyes and Pigments**. Vol. 88, 2011, pp. 103-108.
- [49] L.E. McQuade and S.J. Lippard. Fluorescence-Based Nitric Oxide Sensing by Cu(II) Complexes That Can Be Trapped in Living Cells. **Inorganic Chemistry**. Vol. 49, 2010, pp. 7464-7471.
- [50] Yan, M., Li, T., and Yang, Z. 2011. A Novel Coumarin Schiff-Base as a Zn(II) Ion Fluorescent Sensor. **Inorganic Chemistry Communications**. Vol. 14, 2011, pp. 463-465.
- [51] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi and M. Micheloni. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution. **Coordination Chemistry Reviews**. Vol. 256, 2012, pp. 170-192.
- [52] Figure 2.17 [online]. Available; <http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [53] F. Wanga, S.W. Nama, Z Guoa, S. Park and J. Yoon. A new rhodamine derivative bearing benzothiazole and thiocarbonyl moieties as a highly selective fluorescent and colorimetric chemodosimeter for Hg<sup>2+</sup>. *Sensors and Actuators B*. Vol. 161, 2012, pp. 948-953.
- [54] H.N. Kim, M.H. Lee, H.J. Kim, J.S. Kim and J. Yoon. A new trend in rhodamine based chemosensors: application of spiro lactam ring-opening to sensing ions. *Chemical Society Reviews*. Vol. 37, 2008, pp. 1465–1472.
- [55] M.W. Allen. Measurement of Fluorescence Quantum Yields. Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA
- [56] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan and J. S. Lindsey. *Photochemistry and Photobiology*. Vol. 68, 1998, pp. 141-142.
- [57] K. Liu, Y. Zhou and C. Yao. A highly sensitive and selective ratiometric and colorimetric sensor for Hg<sup>2+</sup> based on a rhodamine–nitrobenzoxadiazole conjugate. *Inorganic Chemistry Communications*. Vol. 14, 2011, pp. 1798–1801.
- [58] X. Huang, Y. Xu, L. Zheng, J. Meng, Y. Cheng. A highly selective and sensitive fluorescence chemosensor based on optically active polybinaphthyls for Hg<sup>2+</sup>. *Polymer*. Vol. 50, 2009, pp. 5996–6000.
- [59] X. Ma, F. Song, L. Wang, Y. Cheng and C. Zhu. Polymer-Based Colorimetric and “Turn Off” Fluorescence Sensor Incorporating Benzo[2,1,3]thiadiazole Moiety for Hg<sup>2+</sup> Detection. *Polymer Chemistry*, Vol. 50, 2012, pp. 517–522.
- [60] Y. Wu, Y. Dong, J. Li, X. Huang and et al. A Highly Selective and Sensitive Polymer-based Fluorescence Sensor for Hg<sup>2+</sup> - Ion Detection via Click Reaction. *Chemistry Asian Journal*. Vol. 6, 2011, pp. 2725-2729.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [61] R. metivier, I. Leray, B. Lebeau and B. Valeur. A mesoporous silica functionalized by a covalently bound calixarene-based fluoroionophore for selective optical sensing of mercury(II) in water. *J. Mater. Chem.* Vol. 15, 2005, pp. 2965-2973.
- [62] M. H. Lee, S. J. Lee, J. H. Jung, H. Lim and J. S. Kim. Luminophore-immobilized mesoporous silica for selective  $Hg^{2+}$  sensing. *Tetrahedron.* Vol. 63, 2007, pp. 12087–12092.
- [63] N. Zhang, G Li, Z. Cheng and X. Zuo. Rhodamine B immobilized on hollow Au–HMS material for naked-eye detection of  $Hg^{2+}$  in aqueous media. *Journal of Hazardous Materials.* Vol. 229, 2012, pp. 404–410
- [64] R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau and B. Valeur. A Mesoporous Silica Functionalized by a Covalently Bound Calixarene-Based Fluoroionophore for Selective Optical Sensing of Mercury(II) in Water. *Journal of Materials Chemistry.* Vol. 15, 2005, pp. 2965-2973.
- [65] Y.R. Kim, H.J. Kim, J.S. Kim and H. Kim. Rhodamine-Based “Turn-On” fluorescent Chemodosimeter for Cu(II) on Ultrathin Platinum Films as Molecular Switches. *Adv. Mater.* Vol. 20, 2008, pp. 4428–4432.
- [66] H. Jua, M.H. Lee, J. Kim, J.S. Kim, J. Kim. Rhodamine-based chemosensing monolayers on glass as a facile fluorescent “turn-on” sensing film for selective detection of  $Pb^{2+}$ . *Talanta.* Vol. 83, 2011, pp. 1359–1363.
- [67] B. Leng, L. Zou, J. Jiang and H. Tian. Colorimetric detection of mercuric ion ( $Hg^{2+}$ ) in aqueous media using chemodosimeter-functionalized gold nanoparticles. *Sensors and Actuators B.* Vol. 140, 2009, pp. 162–169.
- [68] E.O. Ganbold, J.H. Park, K.S. Ock, and S.W. Joo. Gold nanoparticle-based detection of Hg(II) in an aqueous solution: Fluorescence Quenching and Surface-Enhanced Raman Scattering Study. *Bull. Korean Chem.* Vol. 32, 2011, pp. 519-523.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [69] B. Zhu, J. Zhao, H. Yu, L. Yan, Q. Wei, B. Du. Naphthalimide-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$  core/shell nanoparticles for selective and sensitive adsorption and detection of  $\text{Hg}^{2+}$ . *Chemical Engineering Journal*. Vol. 219, 2013, pp. 411–418.
- [70] (a) C. M. Sorensen, *Nanoscale Materials in Chemistry* (Ed.: K. J. Klabunde). John Wiley and Sons, Inc., New York, 2001, pp. 169.
- (b) Figure 2.33 [online]. Available; <http://www.vcharkarn.com/include/vcafe/showkratoo.php?Pid=11598>
- [71] P. C. Scholten, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol.149, 1995, pp. 57-59.
- [72] U. Ozgur, Y. Alivov, H. Morkoc. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *J Mater Sci: Mater Electron*. Vol 20, 2009, pp. 789–834
- [73] (a) ผศ.ดร.สุภาสิณี ลิ้มปานภาพ. บทที่ 12 สมบัติอื่นๆ ของวัสดุ. ขอนแก่น, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- (b) อีระพงษ์ พวงมะล. การนำส่งยาด้วยอนุภาคนาโนแม่เหล็ก: กระสุนจิ๋วพิชิตมะเร็ง. *KKU Sci. J.* 41(3) 607-620 (2013)
- [74] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, **Cambridge Monographs on Mechanics and Applied Mathematics**, 1985.
- [75] Figure 2.34 [online]. Available; <http://dc306.4shared.com/doc/JGDzuYkX/preview.html>
- [76] Figure 2.34 [online]. Available; <http://www.d-nanodev.riec.tohoku.ac.jp/research/recording/how/index-e.html>
- [77] [a] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chemistry of Materials*. Vol. 8, 1996, pp. 1770.
- [b] S. R. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [78] A.-Hui Lu, E. L. Salabas and F. Schüth. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angew. Chem. Int. Ed.** Vol. 46, 2007, 1222-1244.
- [79] N. Paunovic, Z.V Popovic and Z.D Dohcevic-Mitrovi. Superparamagnetism in iron-doped  $\text{CeO}_{2-y}$  nanocrystals. **Journal of physics : condensed matter.** Vol. 24, 2012, pp. 456001-7.
- [80] V. Demas and T.J. Lowery. Magnetic resonance for in vitro medical diagnostics: superparamagnetic nanoparticle-based magnetic relaxation switches. **New Journal of Physics.** Vol. 13, 2011, pp 1-24
- [81] C. M. Sorensen, in *Nanoscale Materials in Chemistry* (Ed.: K. J. Klabunde), **John Wiley and Sons, Inc.**, New York, 2001, pp. 169.
- [82] Figure 2.40 [online]. Available; <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/67/index67.htm>
- [83] R.M. Cornell and U. Schertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.* **VCH Publishers, Weinheim**, 1996.
- [84] U Ozgur, Y alivov and H Morkoc. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. **J Mater Sci: Mater Electron.** 2009, Vol 20, pp. 789–834.
- [85] J. Liu, S.Z Qiao, Q.H Hu and G. Qing Lu. Magnetic Nanocomposites with Mesoporous Structures. **Synthesis and Applications. Small.** Vol. 7, 2011, pp. 425–443.
- [86] Veiseh et al. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, **Advanced Drug Delivery Reviews.** Vol. 62, 2010, pp. 284–304.
- [87] (a) <http://www.vcharkarn.com/lesson/view.php?id=1465>  
 (b) [http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl\\_methacrylate\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [88] L.G. Bach , Md.R. Islam, J.T. Kim and et al. Encapsulation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization. **Applied Surface Science**. Vol. 258, 2012, pp. 2959–66.
- [89] H. Gu, S. Faucher and S. Zhu. Magnetic Organosilica Nanoparticles for Localized Polymer Surface Modification. **Macromol. Mater. Eng.** 2012, 297, pp. 263–271.
- [90] F. Zhang, Z. Zhu, Z. Dong and et al. Magnetically recoverable facile nanomaterials: Synthesis, characterization and application in remediation of heavy metals. **Microchemical Journal**. Vol. 98, 2011 , pp. 328–333.
- [91] X. Peng, Y. Wang, X. Tang and W. Liu. Functionalized magnetic core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$  nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for  $\text{Hg}(\text{II})$ . **Dyes and Pigments**. Vol. 91, 2011, pp. 26-32.
- [92] B. Zhu, J. Zhao, H. Yu and et al. Naphthalimide-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$  core /shell nanoparticles for selective and sensitive adsorption and detection of  $\text{Hg}^{2+}$ . **Chemical Engineering Journal**. Vol. 219, 2013, pp. 411–418.
- [93] W. Wang, Y. Zhang, Q. Yang, M. Sun and et al. Fluorescent and colorimetric magnetic microspheres as nanosensors for  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution prepared by a sol-gel grafting reaction and host-guest interaction. **Nanoscale**. Vol. 5, 2013, 4958–4965.
- [94] (a) S. Kou, S.W Nam, W. Shumi and et al. Microfluidic Detection of Multiple Heavy Metallons Using Fluorescent Chemosensors. **Bull.KoreanChem.Soc.** Vol.30, 2009.
- (b) K. Dang, D. W. G. Morrison, U. Demirci and A. Khademhosseini. Plasma in Microchannel. **Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics**, 2008, pp 1684-1691.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [95] J. Ou, T. Glawdel, R. Samy and et al. Integration of Dialysis Membranes into a Poly(dimethylsiloxane) Microfluidic Chip for Isoelectric Focusing of Proteins Using Whole-Channel Imaging Detection. **Anal. Chem.** Vol. 80, 2008, pp. 7401–7407.
- [96] ธนากร เจียมสกุล. การประยุกต์ใช้งานอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าที่ไวต่อไอออนเป็น เซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดอัตราการไหลและความเข้มข้นในท่อระดับไมโครเมตร. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553
- [97] T. Juji. PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications. **Microelectronic Engineering.** Vol. 61–62, 2002, pp. 907–914
- [98] Figure 2.54 [online]. Available; [http://www.chem.agilent.com/en-us/products-services/instruments-systems/molecular-spectroscopy/8453-uv-vis-diode-array-system/Pages/photodiode\\_array\\_benefits.aspx](http://www.chem.agilent.com/en-us/products-services/instruments-systems/molecular-spectroscopy/8453-uv-vis-diode-array-system/Pages/photodiode_array_benefits.aspx)
- [99] Figure 2.55 [online]. Available; <http://www.scienceteacherprogram.org/chemistry/sausen.html>
- [100] G.S. Fiorini and D.T. Chiu. Disposable microfluidic devices; fabrication, function, and application. **BioTechniques.** Vol. 38, 2005, pp. 429–446
- [101] N. Pamme. Magnetism and microfluidics. **Lab Chip,** Vol. 6, 2006, pp. 24–38.
- [102] S. Kou, Seong-W. Nam, W. Shumi and et al. Microfluidic Detection of Multiple Heavy Metal Ions Using Fluorescent Chemosensors. **Bull. Korean Chem. Soc.** Vol. 30. 2009, pp. 5.
- [103] H.M. Kim, S-W Nam, K. M. K. Swamy and et al. Rhodamine hydrazone derivatives as  $Hg^{2+}$  selective fluorescent and colorimetric chemosensors and their applications to bioimaging and microfluidic system. **Analyst,** Vol 136, 2011, 1339–1343.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [104] S.G.d Pedro, D. Lopes, S. Miltsov and et al. Optical microfluidic system based on ionophore modified goldnanoparticles for the continuous monitoring of mercuric ion. **Sensors and Actuators B. Vol. 194**, 2014, pp. 19–26.
- [105] Thermo Nicolet. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. 5225 Verona Road, Madison, WI 53711-4495, U.S.A.
- [106] Nano composix. TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY ANALYSIS OF NANOPARTICLES. **TEM Analysis of Nanoparticles**. 2012
- [107] Figure 2.62 [online]. Available; [http://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating\\_sample\\_magnetometer](http://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating_sample_magnetometer)
- [108] JR. Lakowicz. Principle of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1983.
- [109] W. Burgei, M.J. Pechan, and H. Jaeger. A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course. *Am. J. Phys.* 71. Vol. 8, 2003, pp. 825-828.
- [110] Figure 2.65 [online]. Available; [http://www.chem.agilent.com/en-us/products-services/instruments-systems/molecular-spectroscopy/8453-uv-vis-diode-array-system/Pages/photodiode\\_array\\_benefits.aspx](http://www.chem.agilent.com/en-us/products-services/instruments-systems/molecular-spectroscopy/8453-uv-vis-diode-array-system/Pages/photodiode_array_benefits.aspx)
- [111] Figure 2.66 [online]. Available; <http://www.scienceteacherprogram.org/chemistry/sausen.html>
- [112] (a) บัญชา พูลโภคา. สเปกโตรสโกปี. กรุงเทพฯ, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- (b) Figure 2.67 [online]. Available; <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/nuclear/nmr.html>
- [113] Figure 3.4 [online]. Available; [http://www.mardre.com/homepage/mic/tem/negative\\_staining/negative\\_staining\\_scheme.html](http://www.mardre.com/homepage/mic/tem/negative_staining/negative_staining_scheme.html)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [114] Figure 3.6 [online]. Available; <http://newweb.bose.res.in/facilities/TechnicalCell/VSM.jsp>
- [115] Figure 3.7 [online]. Available; <http://www.kromtek.com.my/product/Spectroscopy/UVIS/T90/T90.html>
- [116] A. Chindaduang and et al. National Nanotechnology Center (NANOTEC), 111 Thailand Science Park, Pahol-Yothin Rd, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand
- [117] B. Wannu. Application of Density Functional Theory for Supramolecular Chemistry and Nanomaterial. *The Journal of Industrial Technology*, Vol. 9, No. 1 January – April 2013
- [118] A. Helal, M.H.O Rashid, C-H. Choi and H-S. Kim Chromogenic and fluorogenic sensing of  $\text{Cu}^{2+}$  based on coumarin. *Tetrahedron*, Vol. 67, 2011, pp. 2794-2802.
- [119] K.M. Shafeekh, M.K.A. Rahim, M.C. Basheer, C.H. Suresh and S. Das. Highly selective and sensitive colourimetric detection of  $\text{Hg}^{2+}$  ions by unsymmetrical squaraine dyes. *Dyes and Pigments*, Vol. 96, 2013, pp. 714-721.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก.

### ผลงานการเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ

#### งานประชุมวิชาการระดับชาติ

1. Ratchaneewan Puingam, Yongyuth Wanna, Supanit porntheerapat, Gamolwan Tumcharern, Jiti nukeaw, Sirapat Pratontep, “Heavy Metal Detection by Fluorescent Spectroscopy with Fluorescent Modified Magnetic Nanoparticle”, Proceeding of Siam Physics Congress SPC2013 (SPC 2013), March 21-23, 2013, ChiangMai, Thailand.
2. Ratchaneewan Puingam, Yongyuth Wanna, Supanit porntheerapat, Gamolwan Tumcharern, Jiti nukeaw, Sirapat Pratontep, “GRAFTING OF PEG BIS(AMINE) ON PMMA-COATED MAGNETIC NANOPARTICLES FOR HEAVY METAL REMOVAL”, Proceeding of Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 (PACCON 2012), January 11-13, 2012, ChiangMai, Thailand.

#### งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

1. R. Puingam, A. Chindaduang, G. Tumcharern, D. Sae-Tang Phromyothin, S. Pratontep, “Theoretical Investigation of Rhodamine6G Derivative as Fluorescence Metal Ion Sensor”, International Conference on The 7<sup>th</sup> Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), July 23-28, 2013, Nakhon Ratchasima, Thailand.

ภาคผนวก ข.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-ชื่อสกุล (ภาษาไทย) นางสาว รัชนีวรรณ ปุยงาม

ชื่อ-ชื่อสกุล (ภาษาอังกฤษ) Ratchaneewan Puingam

วัน เดือน ปี เกิด 30 กันยายน 2530

ที่อยู่ปัจจุบัน 18/4 หมู่6 ตำบลบ้านสิงห์ อำเภอโพธาราม จังหวัดราชบุรี 70120

โทรศัพท์ 085-1328669

ประวัติการศึกษา

มัธยมศึกษา โรงเรียนราชโบริกานุเคราะห์ จังหวัดราชบุรี  
พ.ศ. 2545

ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชารังสีประยุกต์และ  
ไอโซโทป สาขาชีววิทยา มหาวิทยาลัยเกษตร  
ศาสตร์ พ.ศ. 2549

ปริญญาโท ที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้า  
ลาดกระบัง สาขานาโนวิทยาและนาโน  
เทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้า  
คุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2556

ทุนการศึกษา

ทุนศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านฟิสิกส์ ปีการศึกษา 2553-2555

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# GRAFTING OF PEG BIS(AMINE) ON PMMA-COATED MAGNETIC NANOPARTICLES FOR HEAVY METAL REMOVAL

Ratchaneewan Puingam<sup>1</sup>, Yongyuth Wanna<sup>1,2</sup>, Supanit Porntheerapat<sup>3</sup>, Gamolwan Tumcharern<sup>4</sup>, Jiti Nukeaw<sup>1</sup> and Sirapat Pratontep<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Nara Machinery Co., Ltd. 2-5-7, Jonan-Jima, Ohta-ku, Tokyo143-0002, JAPAN

<sup>3</sup>Thai Microelectronics Center (TMEC), 51/4 Moo 1, Wangtakin District, Amphur Muang, Chachoengsao, Thailand 24000.

<sup>4</sup>National Nanotechnology Center (NANOTEC), 111 Thailand Science Park, Pahol-Yothin Rd, Klong Luang, Pathumthani 12120 Thailand

\* Author for correspondence; E-Mail: kpsirapat@gmail.com, Tel. +66 16 682810

**Abstract:** Water pollution caused by trace heavy metals is well-known as a serious environmental problem. In the recent years, many researchers have developed new technologies for dealing with these problems. One of these methods, the use of magnetic nanoparticles (MNPs) is of interest for applications because they do not retain any magnetism after removal from the magnetic field. In this work, we present a surface modification technique of PMMA-coated MNPs with poly(ethylene glycol) bis(amine) (PEG-bis-amine, Mw= 2000) for heavy metal removal application. The composite nanoparticles of MNPs/PMMA were prepared by the emulsion polymerization technique in an aqueous suspension of MNPs. The hydrolysis of carboxylic functional group onto the PMMA coated MNPs was then applied to seed the grafting by PEG-bis-amine. The multifunctional nanoparticle morphology was characterized by the high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The functional group structures were determined by the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The magnetic property was investigated by the vibrating sample magnetometer (VSM). The composite nanoparticles were used as binding materials for adsorb two types of heavy metal ions such as Cu(II) and Mn(II) in water. The effectiveness of the grafted MNPs in capturing heavy metal ions was then measured by the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The heavy metal removal capability of the particle was 80% for Cu(II) and 58% Mn(II). This study demonstrates that PEG-bis-amine functionalized with MNPs/PMMA may have the potential to be worth as heavy metal separators for the treatment of waste water.

## 1. Introduction

Heavy metal ions contamination presents many environmental global issues such as air and water pollution. In the recent years, many researchers have developed new technologies for dealing with these problems. One of these methods is the use of magnetic nanoparticles in the treatment of polluted water supply. Magnetic nanoparticles (MNPs) may be employed to capture contaminants in waste water. Thereafter the contaminant-loaded MNP can be removed from the waste water by a sufficiently strong magnetic field and can be treated for further uses. Examples include magnetic chitosan nanocomposites for heavy metal ion removal [1], fluorescent sensors

based on magnetic silica nanoparticles for detecting Zn<sup>2+</sup> ions [2], magnetic core-shell SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a highly selective Hg(2+) sensor [3], and magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl) (-1-propanol) and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole for detecting trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in the environment [4]. Various methods have been demonstrated to coat nanoparticles with polymers, such as "grafting to" and "grafting from" techniques. The former directly grafts polymer chains by chemical reaction to suitable atomic sites on the nanoparticle surface, but is limited to a small coating thickness [5]. For high coating densities, the "grafting from" technique [6-9] is preferred, where by the nanoparticle surface is first modified by an appropriate reaction initiator for the polymer attachment. This approach may be used to create polymerization reactions on the surface of nanoparticles.

This study presents a surface modification technique of PMMA-coated MNPs with poly(ethylene glycol) bis(amine) for applications in removing heavy metal ions in water. PMMA-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with magnetic cores of ~9 nm in diameter and ~4 nm thick PMMA shells were synthesized using the emulsion polymerization technique. The hydrolysis of carboxylic functional group onto the PMMA coated MNPs was then applied to seed the grafting by PEG-bis-amine (Fig. 1). The presence of the functional groups was evidenced from the Fourier transform-infrared (FT-IR) spectra. The multifunctional nanoparticle morphology was characterized by the high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The magnetic properties were investigated by the vibrating sample magnetometer (VSM) to confirm the superparamagnetic characteristics of the synthesized nanoparticles. The composite nanoparticles were then tested for their effectiveness in adsorbing heavy metal ions in water, measured by the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

## 2. Materials and Methods

### 2.1 PMMA-coated magnetic nanoparticles

The PMMA-coated magnetic nanoparticle, poly(ethylene glycol) bis(amine) (PEG-bis-amine, Mw= 2000) was synthesized by surface-initiated polymerization with potassium persulfate (Aldrich) as the initiator. The details of the synthesis may be found elsewhere [11].

### 2.2 Grafting of PEG bis(amine) on PMMA-coated magnetic nanoparticles.

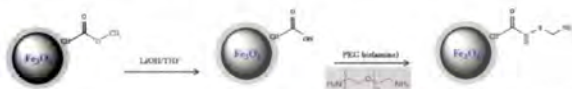


Figure 1. Schematic of grafting of PEG bis(amine) on PMMA-coated magnetic nanoparticles.

The hydrolysis of carboxylic functional group on the PMMA coated MNPs was carried out by dispersing 2.5 g LiOH (Sigma Aldrich) with 420 mL of THF (THF, HPLC grade) under sonication [10]. The mixed solution was agitated for 5 h in an inert  $N_2$  gas condition. The precipitate was washed three times with de-ionized water and ethanol with the aid of a permanent magnet and stored in 20 mL of de-ionized water. The solutions were then freeze-dried.

For the activation of the carboxylic functional group, 5 mg of the prepared MNPs were dispersed in a vial with 100  $\mu$ L of a 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6). EDC ((1-ethyl-3(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride) Mw = 191.9 g/mol) and NHS (N-hydroxysuccinimide Mw = 115.09 g/mol) were dissolved in 200  $\mu$ L of a 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6) to a concentration of 3.2 M and 1.6 M, respectively. The solutions were then mixed with the MNP solution and sonicated for 30 min at room temperature. Then 0.0064 g of poly(ethylene glycol) bis(amine) (EGDMA, Sigma Aldrich), (MW2,000) was dissolved in 500  $\mu$ L of 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6). This solution was added to the mixture and sonicated for another 30 min. After the reaction, the grafted MNPs were washed four times with 1 mL of the 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6) and stored in 200  $\mu$ L of PBS buffer (pH 7.4). The morphology and size of the MNPs were characterized by the high resolution transmission electron microscopy (TEM, Jem-2020 200 keV, Jeol). The functional group structures were determined by the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)(Perkin-Elmer). The magnetic property was investigated by the vibrating sample magnetometer (VSM).

### 2.3 Investigation of the removal efficiency of Cu(II) and Mn(II)

For the use of MNPs as heavy metal separators for the treatment of waste water, 200  $\mu$ L of the composite MNP colloidal mixture was added to 1 mL of 5 mM/ml heavy metal solutions. After the MNPs were removed from the solutions, un-reacted metal ions were determined using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Identification of magnetic nanoparticle (MNP)

The TEM images of the MNPs and the PEG-bis-amine PMMA-coated MNPs in Fig.2 were taken from the particles dispersed in de-ionized water and dried on a Cu grid in vacuum oven. The mean diameter of the particles and the standard deviation were determined from TEM micrographs using an average of about 30 particles. The average diameters of the MNPs and the PEG-bis-amine PMMA-coated MNPs shown in Fig.2c are 8.6 nm ( $\pm$  4.0 nm) and 13.3  $\pm$  5.0 nm, respectively.

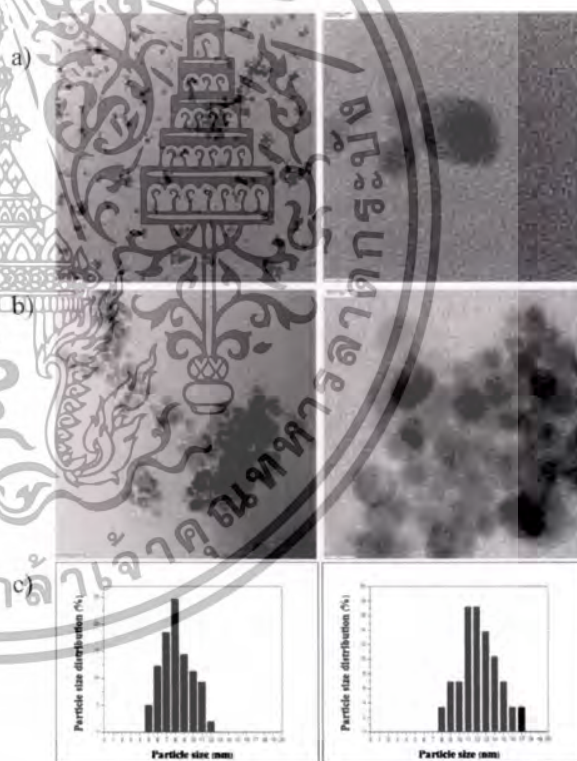


Figure 2. TEM images of the magnetic nanoparticle: (a)  $Fe_3O_4$  (b) PEG immobilized on PMMA-coated magnetic nanoparticles (c) particle size MNPs and of PEG immobilized on PMMA-coated magnetic nanoparticles.

### 3.2 Fourier transform infrared spectroscopy of modified PMMA-coated MNPs

The various functional groups immobilized on the MNP were identified using the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The resulting spectra are shown in Fig. 3. For all samples, the peak at 557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านงานวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงชื่อเอกสารที่พิมพ์มาเท่านั้น

$\text{cm}^{-1}$  correspond to the vibration of the Fe–O stretching in the crystalline lattice of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A broad band of around  $3,400 \text{ cm}^{-1}$  in the sample can be attributed to the vibration of asymmetric stretching of the O–H bond, while a band at  $1,640 \text{ cm}^{-1}$  can be 3.3 Vibrating sample magnetometer (VSM).

The magnetic properties of the MNP were studied using a vibrating sample magnetometer magnetometer. Figure 4 shows the hysteresis loops of the PMMA-coated MNPs at room temperature as the external magnetic field was changed from  $-10 \text{ kG}$  to  $10 \text{ kG}$ . For superparamagnetic particles, the magnetization became zero when the external field approached zero. From the figure 4, both the hysteresis curves of the PMMA-coated MNPs and PEG bis(amine) immobilized on PMMA-coated magnetic nanoparticles passed through the zero point of magnetization and showed superparamagnetism. The slight deviation from zero was attributed to instrumental error.

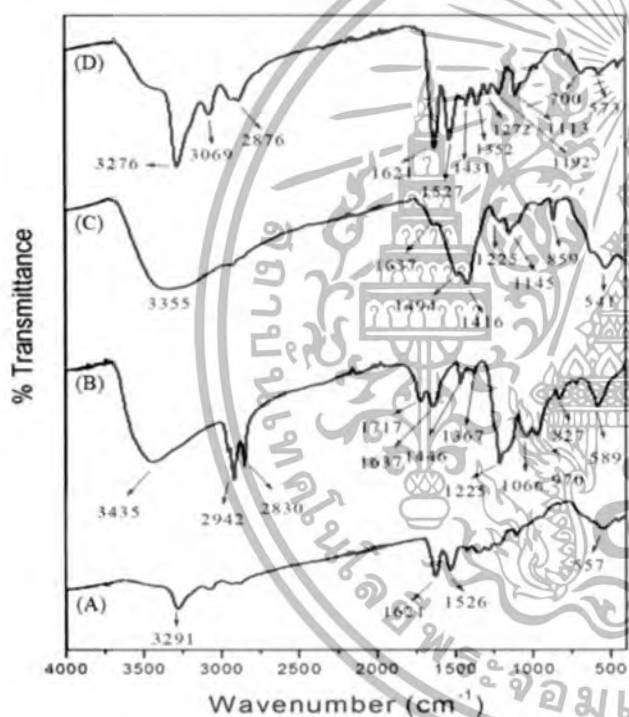


Figure 3. FT-IR spectra of the magnetic nanoparticle: (A) MNPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), (B) PMMA-coated MNPs, (C) carboxylic-functionalized PMMA-coated MNPs (D) PEG immobilized on magnetic nanoparticles/PMMA-COOH.

### 3.3 Vibrating sample magnetometer (VSM)

The magnetic properties of the MNP were studied using a vibrating sample magnetometer magnetometer. Figure 4 shows the hysteresis loops of the PMMA-coated MNPs at room temperature as the external magnetic field was changed from  $-10 \text{ kG}$  to  $10 \text{ kG}$ . For superparamagnetic particles, the magnetization became zero when the external field approached zero. From the figure 4, both the hysteresis curves of the PMMA-coated MNPs and PEG bis(amine) immobilized on PMMA-coated magnetic

nanoparticles passed through the zero point of magnetization and showed superparamagnetism. The slight deviation from zero was attributed to instrumental error.

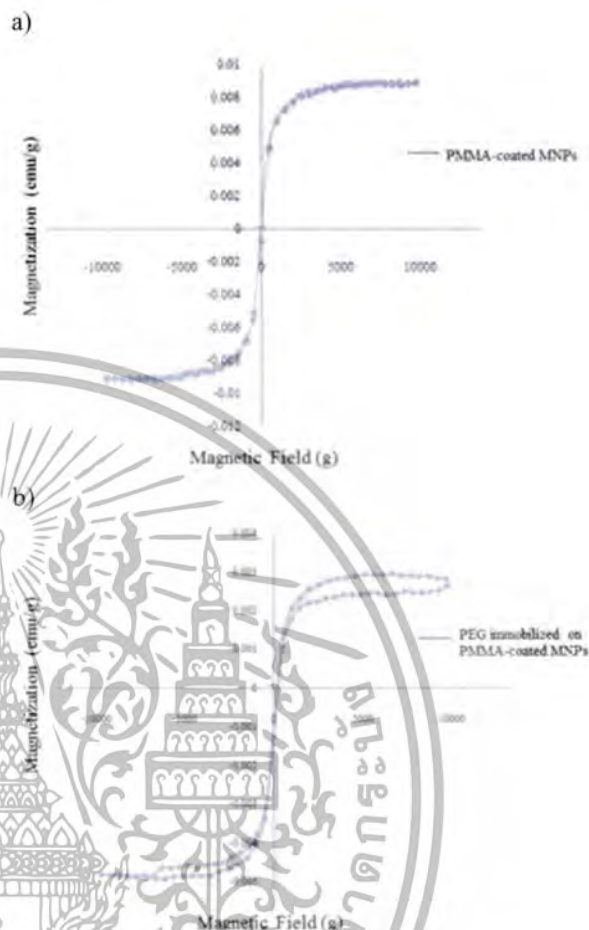


Figure 4. Magnetization curves of the magnetic nanoparticle using VSM.

### 3.4 Application of magnetic nanoparticles (MNP)

Grafting of PEG bis(amine) on PMMA-coated magnetic nanoparticles using the method described in the experimental section. Based on the formation of the metal–PEG complex, the PEG immobilized particles were used to extract metal ions from  $5 \text{ mM/mL}$  solutions of  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Mn(II)}$ . The concentrations of metal ions remaining were determined by ICP-MS, and the results are shown in Fig. 5. The heavy metal removal capability of the particle was  $80\%$  for  $\text{Cu(II)}$  and  $58\%$   $\text{Mn(II)}$ . The efficiency might have been affected by various factors, such as the pH and complexation capacity, which is an interesting subject for future investigations.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และใช้เพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

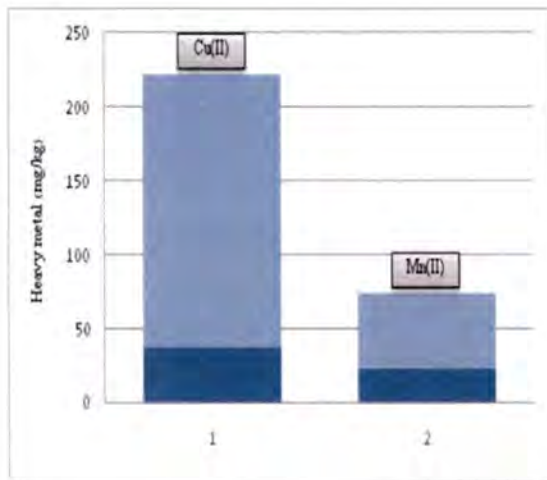


Figure 5. Heavy metal ions determined using ICP-MS for 5 mM/mL of the solution mixed with the PEG immobilized magnetic nanoparticles.

#### 4. Conclusion

A surface modification technique of PMMA-coated MNPs with poly(ethylene glycol) bis(amine) (PEG-bis-amine) with a diameter of ~13 nm was carried out using a one step coating procedure. This experiment successfully demonstrates that PEG-bis-amine functionalized PMMA-coated MNPs are a very efficient, fast, and convenient tool for removing Cu and Mn from water, with the ease of MNPs recovery by an external magnetic field.

#### Acknowledgements

The Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE), National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Thai Microelectronics Center (TMEC), Nara Machinery Co., College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang are acknowledged for the support.

#### References

- [1] X Liu, Q Hu, Z Fang, X Zhang and B Zhang, *Langmuir* **25** (2009)3-8.
- [2] Z Liu, H Geng, J Sheng, J Ma, *Materials Science and Engineering B* **176** (2011) 412-416.
- [3] X Peng, Y Wang, X Tang and W Liu, *Dyes and Pigments* **91** (2011) 26-32.
- [4] M.H. mashhadizadeh, Z Karami, *Journal of Hazardous Materials* **190** (2011) 1023-1029.
- [5] P Auroy, L Auvray, *Macromolecules* **24** (1991) 25-23.
- [6] O Prucker, J Ruhe, *Langmuir* **14** (1998) 6893-6898.
- [7] O Prucker, J Ruhe, *Macromolecules* **31** (1998) 602-613.
- [8] O Prucker, J Ruhe, *Macromolecules* **31** (1998) 592-601.
- [9] K.N. Jayachandran, Chatterji, *Eur Polym J* **36** (2000) 743-749.
- [10] Y Wanna, R Puingam, J Nukeaw, A Chindaduang, A Treethong, G Tumcharern, S Porntheerapat, and S Pratontep, Surface modification of PMMA-coated iron oxide nanoparticles for heavy metal ion removal, Manuscript in preparation.

- [11] D.C. Rodrigues, R.A. Bader, J.M. Hasenwinkel, *Polymer* **52** (2011) 2505-2513.
- [12] M Pilloni, J Nicolasa, V Marsauda, K Bouchemala, F Frongia, A Scanoc, G Ennas, C Dubernet, *International Journal of Pharmaceutics* **401** (2010) 103-11
- [13] F Namouchi, H Smaoui, N Fourati, C Zerrouki, H Guermazi, J.J. Bonnet, *Journal of Alloys and Compounds* **469** (2009) 197-202.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ควรละเมิดลิขสิทธิ์ หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อฝ่ายวิชาการของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



This study presents the use of surface-modified magnetic nanoparticles for detecting heavy metal ions by a turn-on fluorescence technique in a microfluidic system. Our interest arises from the possibility of combining magnetic nanoparticle and fluorescent properties by entrapping Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Rhodamine 6G (Rh6G) in the glutaraldehy (GA) shell, using a simple and feasible method (Scheme 1). The composite nanoparticles entrapped in microchamber show enhanced fluorescence emission under the presence of various metal ions in water. The sensitivity and selectivity of the nanoparticles are investigated.

### Materials and Methods

FluidMAG magnetic nanoparticles (MNP), Glycol bis(amine) (EGDMA, Sigma Aldrich, MW2,000), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC, MW191.7), N-Hydroxyl succinimide ester (NHS, MW 115.1), Glutaric dialdehyde (25 wt.% solution in water, MW 100.12), Silver(I) trifluoromethanesulfonate CAS No. 2923-28-6 ( $M_w = 256.94$ ), Iron(II) trifluoromethanesulfonate CAS No. 59163-91-6 ( $M_w = 353.99$ ), Mercury(II) trifluoromethanesulfonate CAS No. 49540-00-3 ( $M_w = 498.71$ ), Cobalt(II) acetate tetrahydrate CAS No. 6147-53-1 ( $M_w = 249.09$ ) and Lead(II) acetate trihydrate CAS No. 6080-56-4 ( $M_w = 379.33$ ) were purchased from Sigma-Aldrich, Inc. (USA). Deionized water was used to prepare all aqueous solution. 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES), Methanol (MeOH, HPLC grade) was purchased from J.T.Bake(USA). Rhodamine 6G-CLT-TAEA was synthesized at the National Nanotechnology Center (NANOTEC)

**Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-NH<sub>2</sub> :** FluidMAG (5 mg) was dispersed in a vial with 100  $\mu$ l of a 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6). EDC and NHS were dissolved in 200  $\mu$ L of a 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6) to a concentration of 3.2 M and 1.6 M, respectively. The solutions were then mixed with the MNP solution and sonicated for 30 min at room temperature. Then 0.0064 g of poly(ethylene glycol) bis(amine) was dissolved in 500  $\mu$ L of 25 mM 2-morpholinoethane sulfonic acid (MES, pH 6). This solution was added to the mixture and sonicate for another 30 min. After the reaction, the grafted MNPs were precipitated by centrifugation at 10000 rpm, washed with water three times and stored in water.

**Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-NH<sub>2</sub>-GA:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- PEG (2.5 mg) was added to a solution of 5 % GA 50  $\mu$ l. The mixture was prepared and sonicated 30 min at room temperature. The modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were precipitated by centrifugation at 10000 rpm, and washed with water three times.

**Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA :** A solution Rhodamine6G-CLT-TAEA (1 mg) in methanol, and the mixture was prepared and sonicated 30 min at room temperature. The product was precipitated by centrifugation at 10000 rpm, and washed several times with methanol and DI water. Finally, the product was redispersed in deionized water. The morphology and size of the MNPS were characterized by the high resolution transmission electron microscopy (TEM, Jem-2020 200 keV, Jeol). The functional group structures were determined by the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Perkin-Elmer).

**Microchamber:** Figure 1 shows a fabrication process of Polydimethylsiloxane(PDMS) microchamber through a microscale molding technique. The pattern used was a small piece of glass of size 0.5 cm x 0.5 cm x 0.2 cm, centrally transfixed on glass slide. PDMS liquid was poured onto the mold, then cured and peeled off from the pattern. After alcohol cleaning process, this PDMS plug was treated with oxygen plasma (Harrick Plasma) for 1 min, then bonded to a glass slide to form an enclosed microchamber system. The fluorescence spectroscopy was obtained using a near 90° geometry with a fixed excitation at 500 nm (LED). The emission spectra were collected by the HR4000CG-UV-NIR Ocean Optics spectrometer (Fig. 1b).

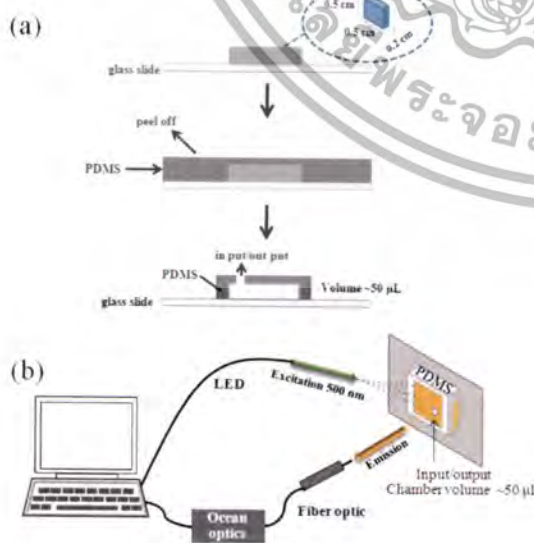


Figure 1. (a) Fabrication process of PDMS chamber. (b) Design for fluorescence detection by a mini fluorescent spectroscopy.

### Results and Discussion

#### Characteristics of FluidMAG/ PEG-Glutaral/Rhodamine6G-CLT-TAEA

Fourier Transform infrared (FT-IR) technique was used to identify various functional groups grafting on MNPs. The successful conjugation as in 2b, 1c and 1d of Scheme 1 have been obtained. For all samples,

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

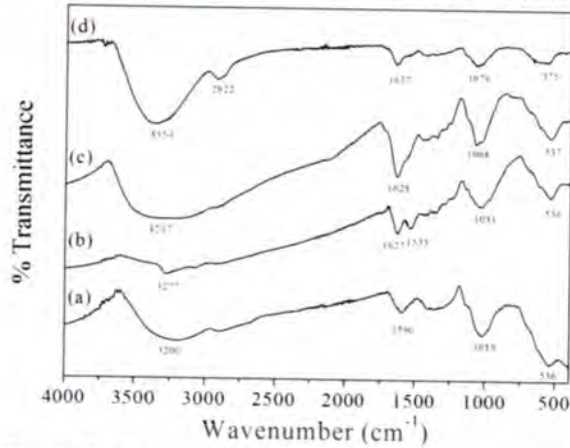


Figure 2. FT-IR spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-NH<sub>2</sub> (b), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-NH<sub>2</sub>-GA (c), and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA (d)

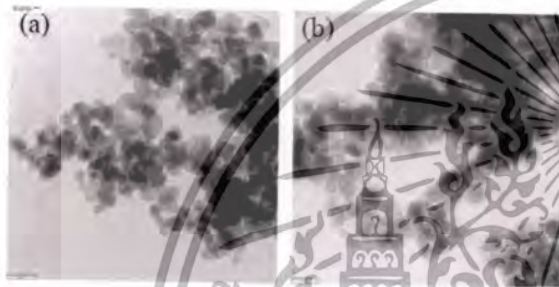


Figure 3. TEM images of (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA.

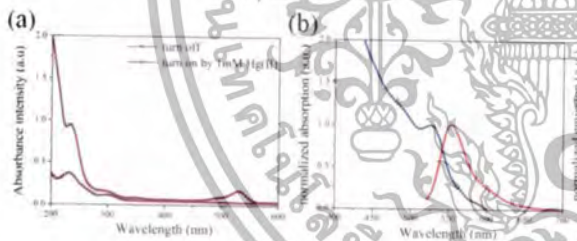


Figure 4. Absorption spectra of Rhodamine6G-CLT-TAEA in water (a). Absorption spectra (blue line) and emission spectra (red line, excitation wavelength = 500 nm) of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA in water (b)

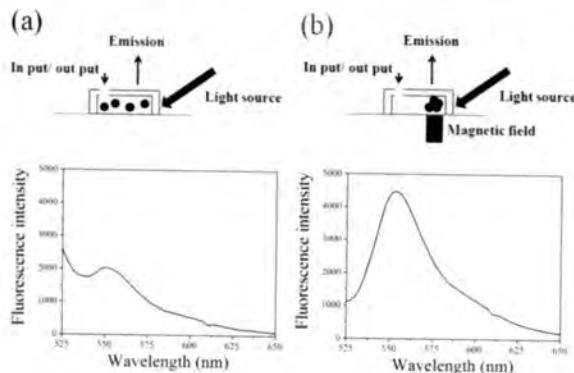


Figure 5. Schematics for enhanced fluorescence detection using magnetic nanoparticles. ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the peaks at 536 cm<sup>-1</sup> correspond to the vibration of the Fe-O stretching. The magnetic nanoparticles grafted with PEG bis(amine) display the peaks at 3069 cm<sup>-1</sup> and 3277 cm<sup>-1</sup>, relating to primary and secondary amine stretching, respectively [10]. The absorption bands around 1627 and 1533 cm<sup>-1</sup> can be attributed to amine I and amine II stretching [11]. The C-N stretching is at 1250-1020 cm<sup>-1</sup>. For the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-NH<sub>2</sub>-GA at 3237 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the O-H stretching. The bands at 1628 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the stretching of C=N groups [11]. In the FT-IR spectrum in Fig. 2(d) the peaks around 3354 cm<sup>-1</sup> relate to -NH<sub>2</sub> group and the ν<sub>lactam</sub>(C=O) vibration occurs at 1637 cm<sup>-1</sup>. The two bands around 2,922 cm<sup>-1</sup> and 2,867 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the stretching vibration of -CH<sub>3</sub> and -CH<sub>2</sub>- groups respectively. Overall, the FT-IR results indicate successful cross-linked PEG bis(amine) with GA and Rhodamine6G-CLT-TAEA.

### Transmission Electron Microscopy

TEM images show that no significant change in the morphology of the MNPs occurs during the surface replacement reaction (Figure 2.). The mean diameter of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles determined from TEM micrographs is approximately 10 nm, with a spherical shape as shown in fig 2(a). The grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> has a well defined coating layer seen in Figure 2(b).

### Optical and fluorescent spectroscopy

Figure 3(a) provides details of the optical absorption before and after addition of Hg<sup>2+</sup>. In absorption (black line), peaks are found at 234 and 302 nm. Upon the addition of the Hg<sup>2+</sup>, a new absorption band at 534 nm appears, which induces a clear color change from colorless to pink. The absorption and emission spectra of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA after an addition of Hg<sup>2+</sup> exhibits peaks at 525 nm and 554 nm, respectively (Figure 3(b)).

### Microchamber experiments

Figure 5 show peak fluorescence before (a) and after fix location of magnetic nanoparticles by magnetic field (b). Fluorescence detection (excitation 500 nm) enhancement of a 0.1 mg of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA resulting from fix location in microchamber after addition of 50x10<sup>-5</sup> M Hg(II) by fiber optic and mini spectroscopy.

The fluorescence spectra of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEG-GA/Rhoda mine6G-CLT-TAEA 0.1 mg (Scheme 1, 1d) with various concentrations were recorded, as shown in Figure 6. Upon the addition of 5-50x10<sup>-5</sup> M of Hg<sup>2+</sup> in water, the optical spectra were recorded within 5 minutes of the addition of Hg<sup>2+</sup>, is shown in Fig 6a. Plotting (I-I<sub>0</sub>) and wavelength (nm) will result in straight line as in Figure 6b.

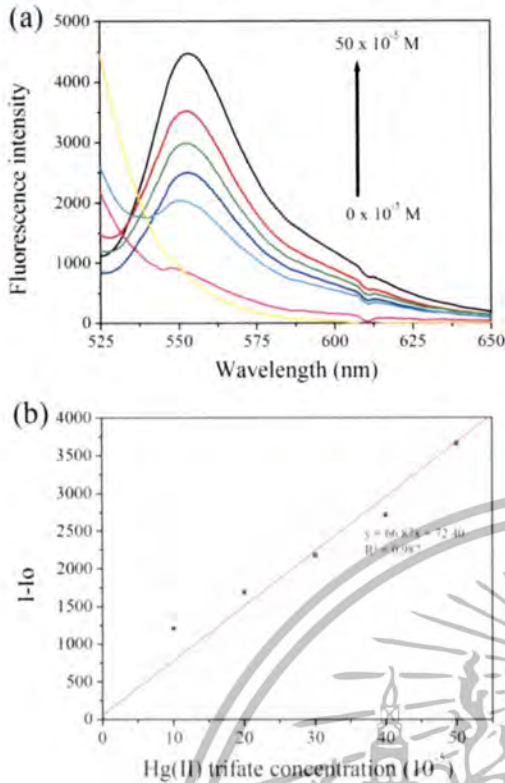


Figure 6. Fluorescent emission (excitation at 500 nm) changes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA}$  (0.1 mg) upon the addition of  $\text{Hg}^{2+}$  in water.

A fluorescence changes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA}$  as a result of others metal ions, including 1  $\text{Ag(I)}$ , 2  $\text{Fe(II)}$ , 3  $\text{Hg(II)}$  triflate, 4  $\text{Co(II)}$ , 5  $\text{Pb(II)}$ , were also measured. Fluorescence spectra of a 0.1 mg of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA}$  in water pH 7.0, recorded within 5 minutes of the addition of metals ions, good selectivity and good sensitivity observed for  $\text{Hg(II)}$  over other ions show in Figure 7.

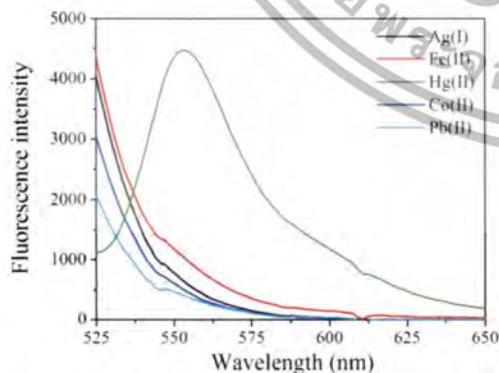


Figure 7. Fluorescent changes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA}$  (0.1 mg/ml) after addition of metal ions.

### Conclusions

In summary, we have synthesized a MNP of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG-GA/Rhodamine6G-CLT-TAEA}$  which acts as a fluorescent sensor for  $\text{Hg}^{2+}$  in water. The composite nanoparticles could be used in a microchamber of application to show enhanced fluorescence emission and the presence of various metal ions in water. It is suggested that this method can selectively and sensitively bind to  $\text{Hg(II)}$ , measured of the fluorescence and its application in microchamber by a portable optical spectroscopy.

### Acknowledgments

This work supported from the CHE grant no. 2554A11802202 and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA.

### References

1. L. Balcerzak, "Sample digestion Method for the Determination of Traces of Precious Metal by Spectrometric Techniques", *Analytical science* 18(2002), 737-750.
2. R. Koteeswari, P. Ashokkumar, E.J.P. Malar, T. Ramakrishnan and P. Ramamurthy, "Highly selective, sensitive and quantitative detection of  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous medium under broad pH range", *Chem. Commun* 47(2011), 7695-7697
3. H. Prestel, A. Gahr, R. Niessner, "Detection of heavy metals in water by fluorescence spectroscopy" *Fresenius J Anal Chem* 368(2000), 182-191
4. Y.K. Yang, K.J. Yook, and J. Tae, "A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter for the Rapid Detection of  $\text{Hg}^{2+}$ " *American Chemical Society* (2005), 127.
5. Y. Wang, *et.al.* "A Novel Chemosensor Based on Rhodamine Derivative for Colorimetric and Fluorometric Detection of  $\text{Cu}^{2+}$  in Aqueous Solution" *Springer-Verlag* 22(2012), 799-805.
6. S. Shim and J. Tae, "Rhodamine Cyclen-based Fluorescent Chemosensor for the Detection of  $\text{Cd}^{2+}$ ", *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011,
7. J. Huang, Y. Xu, and X. Qian, "A Rhodamine-Based  $\text{Hg}^{2+}$  Sensor with High Selectivity and Sensitivity in Aqueous Solution: ANS2-Containing Receptor" *J. Org. Chem.* 74(2009), 2167-2170.
8. X. Peng, Y. Wang, X. Tang and W. Liu, "Functionalized magnetic core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for  $\text{Hg(II)}$ ", *Dyes and Pigments* 91(2011), 26-32.
9. S. Kou, *et.al.* "Microfluidic Detection of Multiple Heavy Metal Ions Using Fluorescent Chemosensors" *Bull. Korean Chem. Soc.* 30(2009), 1173-1176.
10. B. Hoffmann, *et.al.* "Glutaraldehyde and oxidised dextran as crosslinker reagents for chitosan-based scaffolds for cartilage tissue engineering" *Mater Med* (2009), 1495-1503.

11. R. Obeid and C. Scholz, "Synthesis and Self-Assembly of Well-Defined Poly(amino acid) End-Capped Poly(ethylene glycol) and Poly(2-methyl-2-oxazoline)" *Biomacromolecules* 12(2011), 3797-3804.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ACCMS-7 Reviewer's Report

Thank you for accepting to review this manuscript submitted for consideration to be included in the ACCMS-7 Proceedings (Integrated Ferroelectrics). Please kindly return this report to the secretariat room before leaving. Thank you very much once again for your kind help.

Article information *Theoretical Investigation of Rhodamine6G Derivative as Fluore  
Metal Ion Sensor*

Abstract ID: *P1-25*

Article Title: *P. Pungam et al.*

Corresponding author:

### Reviewer's Recommendation

Accepted As Is... Minor Revision... Major Revision... Rejected.....

Please place an X in the relevant answer.

A – Is paper worthy for publication? (Please choose one option)

1. Paper is acceptable in its present form, YES.. NO.....
2. Paper is acceptable with minor corrections, YES..... NO.....
3. Paper requires major corrections and second review, YES.....NO.....
4. Paper is not acceptable under any conditions, YES..... NO.....

B – Is title satisfactory? YES.. NO.....

If NO what title do you suggest?

[Put title here]:

C – Does abstract cover pertinent points? YES.. NO.....

If No please explain:

D – Is the experimental procedure correctly conducted and described? YES.. NO.....

If NO please explain:

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
E – Are discussion and conclusions based in sufficient data? YES.. NO.....  
ไม่ถูกต้องทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

If NO please explain:

F – Can the text be abridged or amended, and/or part or the illustrations and tables be eliminated without altering the technical content? YES...... NO.....

If YES please explain:

G – English presentation (grammar and style)

Adequate YES...... NO.....

Minor grammar corrections required\* YES..... NO....

Major grammar and style corrections required\* YES..... NO....

*\*mandatory for final paper acceptance*

Comments to Authors:

The authors present a combined experimental and DFT study on a new rhodium (Rh) derivative to selectively detect  $Hg^{2+}$ . The methodology used is state of the art and highly reliable. The topic is very relevant, and the paper is well written. Therefore, I will <sup>strongly</sup> recommend the publication of the manuscript. ~~It~~ is in current form.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Theoretical Investigation of Rhodamine6G Derivative as Fluorescence Metal Ion Sensor

R. Puingam<sup>1,3</sup>, A. Chindaduang<sup>2</sup>, G. Tumcharem<sup>2</sup>, D. Sac-Tang Phromyothin<sup>1,3</sup>,  
S. Pratontep<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok  
10520, Thailand

<sup>2</sup>National Nanotechnology Center (NANOTEC), 111 Thailand Science Park, Pahol-Yothin  
Rd, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

<sup>3</sup>Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd. Bangkok 10400,  
Thailand

The structural, energetic and optical properties of a Rhodamine6G derivative as the fluoroionphore for metal ion detection, particularly mercury, have been investigated using the time-dependent density functional theory (TD-DFT), compared to experiments. The TD-DFT calculations at the B3LYP methods were conducted in the absence and the presence of metal ions. The results indicate that the absorption peaks of the pristine molecules are located at 236 and 282 nm, whereas the selective Hg<sup>2+</sup> binding peaks emerge at 263, 371 and 551 nm. A distinctive new band emerges around 550 nm, in accordance with the experiments, attributed to the metal-to-ionophore electron transfer.

Keywords Rhodamine6G-CLT-TAEA; Optochemical; Electron transfer, DFT Calculations

\*Corresponding author, e-mail: [kpsirapa@kmitl.ac.th](mailto:kpsirapa@kmitl.ac.th)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

25 I. Introduction

Several methods for the detection of trace quantity of metal have been developed, including the atomic absorption spectrometry (AAS) [1] and the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [2]. But due to extensive and time consuming procedures involving the use of sophisticated instrumentation, the wide utilization of these methods is largely limited. Recently, the detection of heavy metal ions based on the fluorescent chemical sensors has attracted considerable interest because of its high sensitivity, high selectivity, low cost and easy detection [3]. A number of organic molecules have been designed and synthesized as new fluorescent sensors with improvements in the selectivity and the sensitivity for the metal ion detection [4].

35 Mercury is a highly toxic element that is found both naturally and as hazardous industrial waste. Even at low levels,  $\text{Hg}^{2+}$  can easily pass through skin, respiratory, and gastrointestinal tissues into the human body and induce a great damage to the DNA, kidneys, brain and central nervous system [5-7], including Minamata disease [8]. To date, several rhodamine-modified chemosensors for  $\text{Hg}^{2+}$  ions have been developed. Rhodamine-based on  
40 fluorescence chemical sensors are of increasing interest because of their high fluorescence quantum yield, a longer emission wavelength (over 550 nm), and large absorption coefficients [9]. As is well-known, rhodamine derivatives with spirolactam structure are non fluorescent and colorless (OFF). The presence of a metal ions [10] can result in ring-opening of the spirolactam irreversible chemical reaction, accompanied by the appearance of a pink  
45 color and high intensity fluorescence (ON). The nature of this fluorescence mechanism is not thoroughly understood. The density functional theory (DFT) is becoming the preferred method to study and predict the behavior of such complex chemical systems [11].

The objectives of this work are to study the photochemical response of the synthesized  
50 molecules by the density functional theory (DFT) [12], in comparison to experimental optical  
absorption measurements. The electronic transitions and the optical properties were studied in  
the absence and the presence of metal ions ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ ). In order to understand  
the mechanism of the fluorescence chemical sensors, both the ground and excited state  
properties were investigated using DFT and the time-dependent DFT (TD-DFT) at the  
55 B3LYP method of calculations.

## II. Materials and Methods

### Materials

Rhodamine6G-CLT-TAEA was synthesized at the National Nanotechnology Center  
60 (NANOTEC). Silver (I) trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 256.94$ ), Gold (III) chloride hydrate  
( $M_w = 339.79$ ), Calcium (II) trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 338.22$ ), Copper (II) acetate  
monohydrate ( $M_w = 199.65$ ), Cadmium (II) acetate dehydrate ( $M_w = 266.52$ ), Iron (II)  
trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 353.99$ ), Mercury (II) trifluoromethanesulfonate ( $M_w =$   
498.71, Manganese (II) acetate tetrahydrate ( $M_w = 245.09$ ), Cobalt (II) acetate tetrahydrate,  
65 Potassium (I) trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 188.17$ ), Magnesium (II) trifluoro-  
methanesulfonate ( $M_w = 322.45$ ), Sodium (I) trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 82.04$ ), Nickel  
(II) trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 356.83$ ), Lead (II) acetate trihydrate Zinc (II)  
Trifluoromethanesulfonate ( $M_w = 363.54$ ), Copper (I) chloride ( $M_w = 98.19$ ) were purchased  
form Sigma-Aldrich, Inc. (USA). Deionized water was used to prepare all aqueous solutions.

70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## UV-Vis absorption experiments

75 Concentration of stock solutions of the aqueous solution  $10 \times 10^{-3}$  M. The suspension solutions of Rhodamine6G-CLT-TAEA were prepared in aqueous solution. The metal ions were estimated qualitatively using naked-eye fluorescent assessment and  $\text{Hg}^{2+}$  was detected quantitatively using fluorescence spectrometry at 550 nm and UV-VIS reflectance spectrometry. UV-Vis absorption spectra were measured with a T90+ PG Instrument Ltd  
80 spectrometer.

## Computational methods

The electronic and optical properties of Rhodamine6G derivative were calculated to investigate the structure and stability of metal complexes. The molecular structure of  
85 Rhodamine6G derivative at the ground state was optimized at the DFT level of theory and the absorption spectra of these molecules were studied by the TD-DFT at the B3LYP method with the LANL2DZ basis set for metal atoms and the 6-31G(d,p) basis set for other atoms. All calculations were implemented in the Gaussian 09 program package [12]. The results of the calculation were compared with experimental data. The density of state (DOS) was also  
90 investigated to see where the electron transfer occurs in each part of Rhodamine6G-CLT-TAEA metal complexes in water at HOMO and LUMO level.

## III. Results and discussion

### Absorption spectra:

95 Figure 2a shows the absorption spectra of the Rhodamine6G derivative molecules in water solutions in response to various foreign ions such as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^+$ . The spectra exhibit a distinctive pattern for  $\text{Hg}^{2+}$ . A new absorption band around 530 nm is observed (Figure 2a). This new

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

absorption band is responsible for the change of color in the solution from colorless (turn-off) to pink/orange color (turn on) and can be detected by the naked eye (Figure 1), which may be assigned to the formation of the ring-opened of the rhodamine6G spirolactam ring.

In order to gain insight into the **optochemical responses** of Rhodamine6G-CLT-TAEA toward  $\text{Hg}^{2+}$ , the optical absorbance titration calibration was conducted. Upon increasing the concentration of  $\text{Hg}^{2+}$  ions, a significant enhancement of the characteristic absorption of the rhodamine6G fluorophore moiety is represented. All the absorption peaks at 230, 296, 350 and 530 nm are dependent on the  $\text{Hg}^{2+}$  ions concentration. The absorbance intensity of the rhodamine6G fluorophore moiety at 530 nm exhibits a linear dependence on the concentration of  $\text{Hg}^{2+}$  in the range of 1.0 to  $100 \times 10^{-6}$  M ( $R^2 = 0.9907$ ) (the inset of Figure 2b).

Electronic absorption spectra:

The calculated optical absorption spectra by TD-DFT of Rhodamine6G-CLT-TAEA in response to different metal ions are illustrated in Figure 3. The absorption spectra of Rhodamine6G-CLT-TAEA in water (Figure 3a) display two distinct peaks, similarly to the experimental results. Significant changes in the spectra of rhodamine6G derivative after the addition of  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Au}^{3+}$  are observed. In Figure 3b, the spectral characteristics of  $\text{Ag}^+$  are similar to those in the experiments i.e. non-responsive, while those of  $\text{Hg}^{2+}$  exhibits an extra peak between 500 – 600 nm, close to the experimentally observed position. However, the calculated optical absorption spectra of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Au}^{3+}$  do not quite agree with the experiment. These calculated spectra exhibit a large, unrealistic shift of the main original peak at 236 nm, which could be a result of artifacts in the calculations.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The TD-DFT calculated absorption peaks of the Rhodamine6G-CLT-TAEA molecules in water are compared to the experimental results as shown in Table 1. The peak wavelengths of the absorbance ( $\lambda^1_{\max}$ ) for the calculated spectrum appear at 282 nm from the electronic transition from HOMO to LUMO+1 and at 236 nm the electronic transition from HOMO-10 to LUMO. The calculated absorption spectra are consistent with the experimental data, which shows the peak wavelengths ( $\lambda^2_{\max}$ ) at 296 and 230 nm. The binding peaks of  $\text{Hg}^{2+}$  to the fluoroionophore are compared in a similar manner in Table 2. The calculated peaks emerge at 263, 371 and 551 nm. The appearance of a new band around 550 nm is attributed to the electronic transition (HOMO  $\rightarrow$  LUMO) between the ionophore moiety and the metal ion.

The electronic structures:

The molecular orbitals of the Rhodamine6G-CLT-TAEA molecules in the absence and the presence of  $\text{Hg}^{2+}$  are illustrated in Figure 4. The HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of Rhodamine6G-CLT-TAEA complex with  $\text{Hg}^{2+}$  show a transfer of electron from the aromatic group of the fluorophore and the *Tris*(2-aminoethyl) amine group to the mercury ion when a photon is absorbed.

Density of State (DOS):

The electron densities at HOMO and LUMO in each part of fluorescence molecules complex with the different metals are shown in Table 3. At HOMO, the electron are most locally in fluorophore part (100%) and *Tris*(2-aminoethyl)amine group (0%). When the Rhodamine6G derivative molecule couples with  $\text{Hg}^{2+}$  and absorbs a photon at the LUMO level, the electron will transfer to the mercury ion (87%). This corresponds to the appearance of the new band around 550 nm.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### IV. Conclusion

In conclusion, a new rhodamine6G derivative has been synthesized for the detection of mercury ions, which has been demonstrated to selectively recognize  $\text{Hg}^{2+}$  over various metal ions in aqueous solution. The quantum chemical calculations based on the time-dependent density functional theory (TD-DFT) yield comparable  $\text{Hg}^{2+}$ -binding characteristics of the absorption spectra, which may be explained by the charge transfer from the aromatic group of the fluorophore and the *Tris*(2-aminoethyl) amine group to the mercury ion.

#### Acknowledgments

The authors are gratefully thanks to National Nanotechnology Center, Thailand for the laboratory and equipment support, and the computational resources at the Laboratory for Computational & Applied Chemistry (LCAC). This work has partially been supported by Thailand Center of Excellence in Physics, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network and the KMITL research fund.

#### References

- [1] Butler OT, Cook JM, Harrington CF, Hill SJ, Rieuwerts J and Miles DL: Atomic spectrometry update environmental analysis, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2006; 21: 217–243
- [2] (a) Yang L, Mester Z and Sturgeon RE: Determination of methylmercury in fish tissues by isotope dilution SPME-GC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2003; 18: 431–436.  
(b) Lee T: Determination of mercury compounds by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. *Chim. Acta.* 2000; 413: 197–205.
- [3] Zhou Y and Yoon J: Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of amino acids, *Chem. Soc. Rev*; doi:10.1039/C1CS15159B.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [4] Basabe-Desmonts L, Reinhoudt DN and Crego-Calama M: Design of fluorescent materials for chemical sensing. *Chem. Soc. Rev.* 2007; 36: 993–1017.
- 175 [5] Boening DW: Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere.* 2000; 40: 1335-1351.
- [6] Tchounwou PB, Ayensu WK, Ninashvili N and Sutton D. Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health. *Toxicol.* 2003; 18: 149.
- [7] (a) Davidson PW, Myers GJ, Cox C, Shamlaye CF, Marsh DO, Tanner MA, Berlin M,  
180 Sloane-Reeves J, Cernichiari E and Choisy O: Longitudinal neurodevelopmental study of Seychellois children following in utero exposure to methylmercury from maternal fish ingestion: outcomes at 19 and 29 months. *Neurotoxicology.* 1995; 16(4): 677-88.
- (b) Grandjean P, Weihe P, White RF and Debes F. Cognitive performance of children prenatally exposed to "safe" levels of methylmercury. *Environ Res.* 1998; 77(2): 165–172.
- 185 [8] Harada M: Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Crit. Rev. Toxicol.* 1995; 25: 1-25.
- [9] Dujols V, Ford F and Czarnik AW: A long-wavelength fluorescent chemodosimeter selective for Cu(II) ion in water. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; 119: 7386-7387.
- [10] Valeur B: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.* Wiley-VCH Verlag  
190 GmbH. New York: Chapter 10; 2011.
- [11] Cramer CJ and Truhlar DG: Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009; 11: 10757-10816.
- [12] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP,  
195 Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN,
- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo  
200 J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, and Fox DJ. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2009.

205

210

215

220



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
9  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Table Heading

225 Table 1. Electronic transition character, energy gaps ( $E_{\text{gap}}$ ) and oscillator strengths ( $f$ ) for the optical transitions of the absorption bands for the Rhodamine6G-CLT-TAEA molecules in water.

Table 2. Electronic transition character, energy gaps ( $E_{\text{gap}}$ ) and oscillator strengths ( $f$ ) for the optical transitions of the absorption bands for the Rhodamine6G-CLT-TAEA/ $\text{Hg}^{2+}$  complexes in water.

230 Table 3. The frontier molecular orbital compositions (%) of HOMO and LUMO in each the part of molecule complex metal ions in water.

## Figure Legends

235 Figure 1 Scheme proposed of mechanism and binding mode between Rhodamine6G-CLT-TAEA and  $\text{Hg}^{2+}$

Figure 2 Experimental optical absorption spectra of (a) Rhodamine6G-CLT-TAEA before and after added metals ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^+$ ) in water and of (b) Rhodamine6G-CLT-TAEA in response to  $\text{Hg}^{2+}$  in the concentration range of 1.0 to  $100 \times 10^{-6}$  M.

240 Figure 3 TD-DFT calculated optical absorption spectra of Rhodamine6G-CLT-TAEA before (a) and (b) after addition of various metal ions in water.

Figure 4 Molecular orbitals (MOs) of Rhodamine6G-CLT-TAEA molecules; (a) before and (b) after added  $\text{Hg}^{2+}$  in water.

245

**Table 1** Electronic transition character, energy gaps ( $E_{\text{gap}}$ ) and oscillator strengths ( $f$ ) for the optical transitions of the absorption bands for the Rhodamine6G-CLT-TAEA molecules in water.

Electronic transition	$E_{\text{gap}}^1$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^1$ (nm)	$f$	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	$E_{\text{gap}}^2$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^2$ (nm)
$S_0 \rightarrow S_1$	4.3815	282	0.2182	H-0 $\rightarrow$ L+1 (57%)	4.1892	296
$S_0 \rightarrow S_6$	5.2516	236	0.2038	H-10 $\rightarrow$ L-0 (40%)	5.3913	230

<sup>1</sup>TD-DFT, <sup>2</sup> Experimental



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 2** Electronic transition character, energy gaps ( $E_{\text{gap}}$ ) and oscillator strengths ( $f$ ) for the optical transitions of the absorption bands for the Rhodamine6G-CLT-TAEA/Hg<sup>2+</sup> complexes in water.

Electronic transition	$E_{\text{gap}}^1$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^1$ (nm)	$f$	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	$E_{\text{gap}}^2$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}^2$ (nm)
$S_0 \rightarrow S_0$	4.6973	263	0.1626	H-0 $\rightarrow$ L+1(49%)	5.3913	230
				H-0 $\rightarrow$ L+3(18%)		
$S_0 \rightarrow S_2$	3.3362	371	0.828	H-3 $\rightarrow$ L-0(57%)	3.5429	350
				H-2 $\rightarrow$ L-0(38%)		
$S_0 \rightarrow S_1$	2.2501	551	0.0146	H-0 $\rightarrow$ L-0(97%)	2.3396	530

<sup>1</sup>TD-DFT, <sup>2</sup>Experimental



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 3** The frontier molecular orbital compositions (%) of HOMO and LUMO in each the part of Rhodamine6G-CLT-TAEA/Hg<sup>2+</sup> complexes in water.

Metals	Molecular orbital	Main contribution H=HOMO, L=LUMO	E <sup>1</sup> <sub>gap</sub> (eV)	Fluorophore	Amine1	Amine2	Metals
Hg(II)	152	LUMO	-2.89	13	0	0	87
	151	HOMO	-5.43	100	0	0	0
	149	H-2	-6.07	100	0	0	0
	148	H-3	-6.66	52	28	20	0

300

305

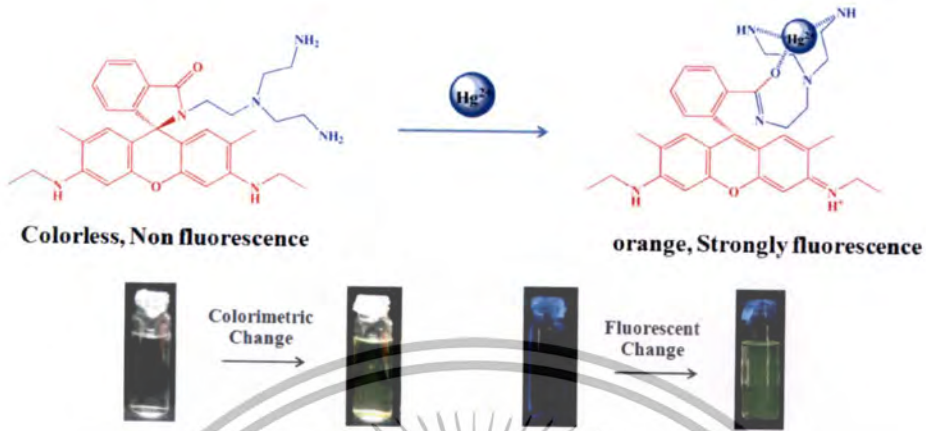
310



315

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

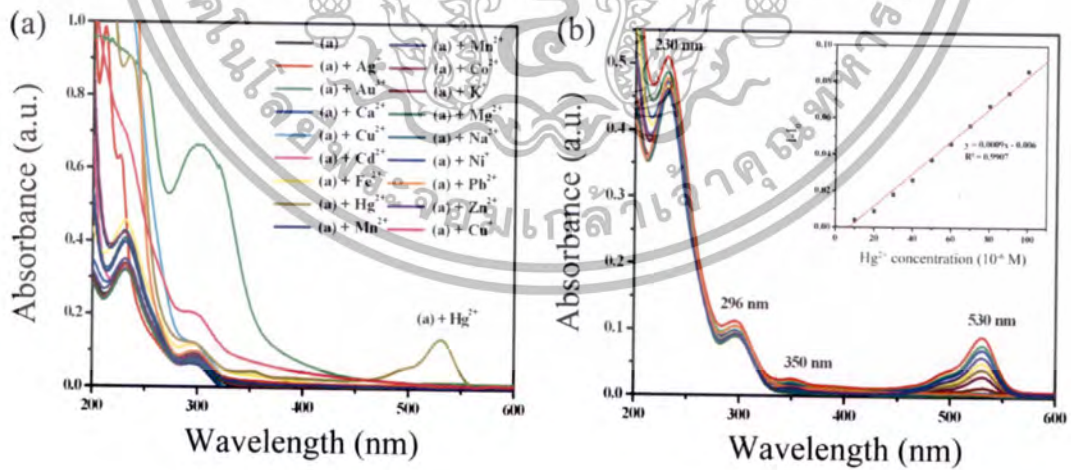
Figure 1



320

325

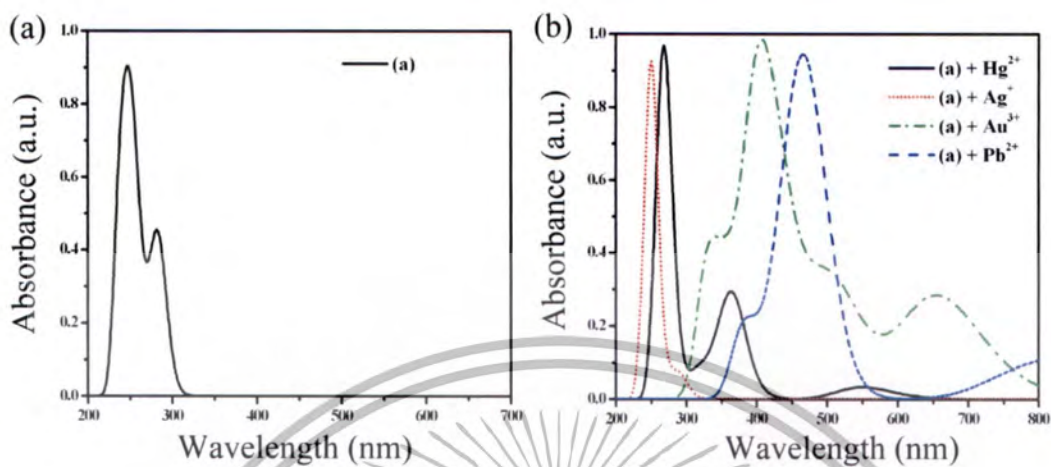
Figure 2



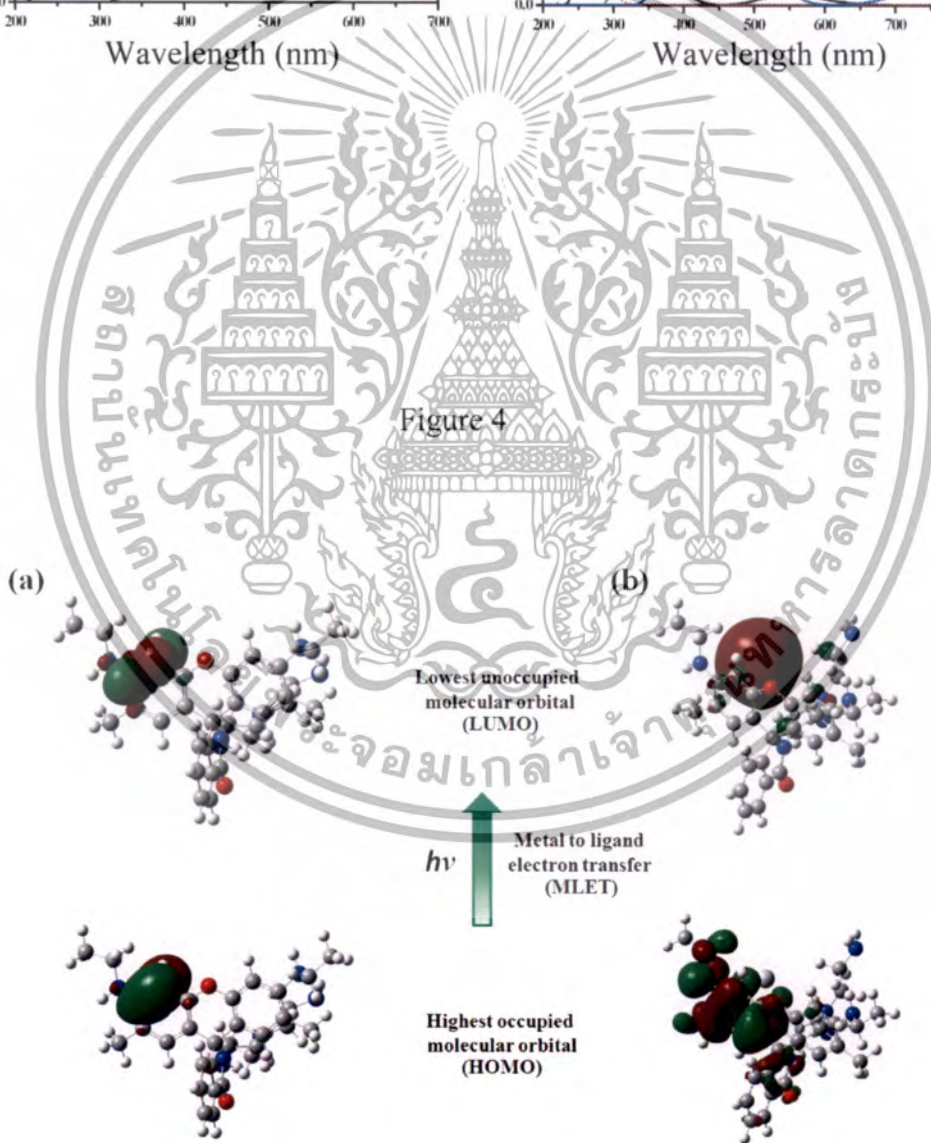
330

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 3



335



340

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้