

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะทองทรงแท่งเคลือบด้วยโลหะเงินเพื่อเป็น  
เซนเซอร์ชนิดเปลี่ยนสีได้

SYNTHESIS OF SILVER COATED GOLD NANOROD AS COLORIMETRIC  
SENSOR



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2567

KMITL-2024-EN-M-227-305

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF SILVER COATED GOLD NANOROD AS COLORIMETRIC  
SENSOR



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
SCHOOL OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2024

KMITL-2024-EN-M-227-305

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2024**

**SCHOOL OF ENGINEERING**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะทองทรงแท่งเคลือบด้วยโลหะเงินเพื่อเป็นเซนเซอร์ชนิดเปลี่ยนสีได้
นักศึกษา	นางสาวกานต์ธิดา บุรณพานิช
รหัสประจำตัว	65016121
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2567
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์

### บทคัดย่อ

สารประกอบซัลไฟด์เป็นสารเคมีที่พบเจอได้ในชีวิตประจำวันโดยเฉพาะ ในอาหารจำพวก ผัก ผลไม้ อาหารทะเล หรือในเครื่องดื่ม เช่น ไวน์ มะพร้าวอ่อน ถั่วงอกและหน่อไม้ เนื่องจากนิยมนำมาใช้ ป้องกันการเน่าเสีย ฟอกขาวและยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียในอุตสาหกรรมอาหาร แต่ต้อง ใช้ในปริมาณที่จำกัดเนื่องจากก่อให้เกิดผลเสียต่อร่างกาย อาทิการระคายเคืองบริเวณผิวหนังเมื่อ สัมผัสโดยตรง ดังนั้นการตรวจหาสารประกอบซัลไฟด์จึงมีความสำคัญ ในปัจจุบันวิธีการตรวจหา ปริมาณสารประกอบซัลไฟด์มีความยุ่งยาก ซับซ้อนและใช้เวลานาน งานวิจัยนี้พัฒนาการตรวจหา สารประกอบซัลไฟด์จากการเปลี่ยนสีของอนุภาคทองทรงแท่งเคลือบเงิน (GNR@Ag) ซึ่งเป็นผลจาก การเปลี่ยนแปลงของพิกพลาสมอนของโลหะเงินและทองทรงแท่ง เริ่มจากสังเคราะห์อนุภาคทองทรง แท่ง (GNR) ด้วยวิธี seed-mediated method และนำมาเคลือบด้วยโลหะเงิน ได้อนุภาคกว้าง  $13.7 \pm 1.7$  nm และยาว  $52.8 \pm 1.6$  nm ให้สีของสารละลายสีเขียวและพีกของ plasmon ที่ 496 nm และ 658 nm จากนั้นทดสอบกับสารโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ (SMBS) โดยศึกษาผลของความเข้มข้น ของ SMBS และตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบเฟนตัน คือ ไฮดรอกซิลเพอไซด์ ( $\text{FeSO}_4$ ) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ต่อการเปลี่ยนแปลงสีหรือพิกพลาสมอน ซึ่งเป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่างสาร oxidizing agent และโลหะเงินหรือทอง ทำให้รูปร่างของอนุภาคเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของอนุภาค พบว่าการใช้ SMBS เพียงอย่างเดียวไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสี เนื่องจาก SMBS มีสมบัติเป็น reducing agent แต่เมื่อทดสอบร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเติม SMBS ร่วมกับ  $\text{FeSO}_4$  ส่งผล ให้เกิดการเปลี่ยนสีอนุภาคจากสีเขียวไปเป็นสีชมพูภายใน 15 นาที จากผลการศึกษาพบว่า SMBS ทำ ปฏิกิริยากับ GNR@Ag ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน เกิดการ oxidize ของชั้นเคลือบเงินบน อนุภาค GNR ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีอนุภาคจากสีเขียวเป็นสีชมพู โดยพบว่าความเข้มข้น SMBS ต่ำเกิดการ oxidize ได้รวดเร็วภายในเวลา 5 นาที ซึ่งสอดคล้องไปกับพิกพลาสมอนที่ shift ไปทาง red shift อันเป็นผลจากการ oxidize ของชั้นเคลือบเงินบนอนุภาค GNR และความเข้มข้นต่ำสุดที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรวจสอบได้คือ 1 mM หรือ 190.1 ppm วิธีนี้จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการตรวจหา SMBS ที่มองเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่า



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis</b>	Synthesis of Silver Coated Gold Nanorod as Colorimetric Sensor
<b>Student</b>	Miss Karnthida Buranapanich
<b>Student ID.</b>	65016121
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Program</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2024
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Teeraporn Suteewong

### ABSTRACT

Sulfite compounds are common chemicals used in daily life, especially in vegetables, fruit, seafood, and beverages like wine, young coconut, bean sprouts, and bamboo shoots. These compounds are commonly used in the food industry as preservatives, bleaching, and inhibiting the growth of bacteria. However, the usage of these compounds is limited cause they are harmful to humans such as irritation when exposed to the skin for this reason, detecting sulfite compounds was necessary. The current detection techniques are complex and time-consuming. In this work, we develop sulfite compound detection by changing the color of gold nanorods coated with silver shell (GNR@Ag) due to changing the plasmon peak using by synthesis of gold nanorod (GNR) and GNR@Ag. The first step is synthesis of gold nanorods (GNR) via a seed-mediated method and then coated with silver as a shell. The size of the particles is  $13.7 \pm 1.7$  nm on the width side and  $52.8 \pm 1.6$  nm on the length side. These particles present the green color solution and plasmon peak at 496 and 658 nm. Sodium metabisulfite (SMBS) is used as a sulfite compound for testing in this research by gold nanorod coated with silver (GNR@Ag) by studying the effect of concentration of SMBS and Fenton catalyst including Ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ) and hydrochloric acid (HCl) on the color change or plasmon peak change, which these results of the reaction react with an oxidizing agent and gold or silver metal, caused by the shape of particles changes according to the color of the solution change. The results show that only SMBS oxidizes GNR@Ag, particles do not change because SMBS is a reducing agent. However, when using with the Fenton catalyst, the results show that SMBS react with  $\text{FeSO}_4$  caused the particle to change color from green to pink

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

within 15 minutes by producing the oxidizing agent, which can oxidize the silver shell on GNR, resulting in the color of particles change from green to pink. A low concentration of SMBS rapidly oxidized the particle within 5 minutes, according to red shift of the plasmon peak caused by oxidation of the silver shell on GNR. The lowest concentration of detection SMBS is 1 mM or 190.1 ppm, this is an interesting alternative to the colorimetric sensor for detecting SMBS with naked-eye analysis.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่มอบทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์ ที่ให้โอกาสที่ตีพิมพ์ การช่วยเหลือให้คำปรึกษาตั้งแต่วันแรกที่ตัดสินใจในการเรียนต่อระดับบัณฑิตศึกษา รวมทั้งอาหาร ขนมและกำลังใจที่คอยผลักดันให้เกิดวิทยานิพนธ์เล่มนี้ขึ้นมา

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.เอกพงษ์ ชีวีโตโสภณ อาจารย์ที่ให้โอกาสและจัดหาทุนการศึกษาให้ รวมทั้งช่วยเหลือในด้านเอกสารทุนก่อนเปิดภาคเรียน

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.แดง แซ่เบ๊ รศ.ดร.ญาณิพร พัชรพรโชติ และ ผศ.ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์ ในการชี้แนะแนวทาง การแก้ไข เพิ่มเติมเล่มวิทยานิพนธ์นี้ให้ถูกต้องและสมบูรณ์

ขอขอบคุณพี่ณัฐภูมิ หลีวัฒนานุกูล ที่ช่วยสอน ให้ความรู้ คำแนะนำอย่างมากมายตลอดการทำวิจัยนี้ อีกทั้งขอขอบคุณพี่ทัศนัท อติเทพที่ช่วยเหลือในส่วนของการตรวจวิเคราะห์ผล

ขอขอบคุณบิดาและมารดา ที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้แก่ข้าพเจ้าเสมอมา ขอขอบคุณสตีราทิพย์ บุญเรืองเพื่อนร่วมศึกษาที่อยู่ด้วยกันมาตลอด ในทุกช่วงของการเรียนและทำวิจัย ช่วยกันแก้ปัญหา ให้กำลังใจและคอยเตือนสติให้กัน ขอขอบคุณพี่บอล พี่พีว พี่เอย์และน้องๆทุกคนในแลปที่ช่วยเหลือ และเพื่อนสนิทของข้าพเจ้าที่คอยส่งกำลังใจให้เสมอมา สุดท้ายนี้ขอบคุณตัวข้าพเจ้าที่พาตัวเองมาถึงในจุดที่สามารถนั่งเขียนกิตติกรรมประกาศขอบคุณทุกคนในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้ และขอบคุณศิลปินในดวงใจที่คอยเพิ่มกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์นี้ผ่านพ้นไปด้วยดี

กานต์ธิดา บุรณพานิช

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	III
กิตติกรรมประกาศ .....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	VIII
สารบัญรูป.....	IX
สารบัญรูป (ต่อ).....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 สารประกอบซัลไฟต์ (Sulfites compound).....	3
2.1.1 โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ; SMBS).....	3
2.2 วัสดุพลาสมอนิก (Plasmonic materials).....	4
2.2.1 อนุภาคนาโนโลหะทองทรงแท่ง.....	5
2.3 ปฏิกิริยาเฟนตัน (Fenton) และเสมือนเฟนตัน (Fenton-like reaction).....	5
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการ.....	10
3.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์.....	10
3.2 การสังเคราะห์อนุภาค GNR [1].....	11
3.2.1 การสังเคราะห์ seed solution.....	11
3.2.2 การสังเคราะห์ growth solution.....	11
3.3 การเคลือบเงินบนอนุภาค GNR [2].....	12
3.4 การตรวจหาสาร SMBS โดยใช้อนุภาค GNR@Ag.....	12
3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคทองทรงแท่งเคลือบเงิน.....	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.1 UV-Spectrophotometer.....	13
3.5.2 Transmission electron microscope (TEM).....	13
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์การทดลอง.....	14
4.1 โครงสร้างของอนุภาค GNR.....	14
4.2 การตรวจหาสาร SMBS โดยใช้อนุภาค GNR@Ag.....	16
4.3 การตรวจหาสาร SMBS โดยใช้อนุภาค GNR@Ag และตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน.....	17
4.3.1 การศึกษาความเข้มข้นของ FeSO <sub>4</sub> ในตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน.....	22
4.4 การศึกษาการใช้อนุภาค GNR@Ag ในการทดสอบกับ SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ พร้อมตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน.....	25
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	34
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	34
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	35
เอกสารอ้างอิง.....	36
ภาคผนวก ก สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์.....	39
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดลอง.....	41
ประวัติผู้เขียน.....	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 3.1 สารเคมีและปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้ต่อการทำปฏิกิริยา .....	13
ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา .....	19
ตารางที่ 4.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา .....	21
ตารางที่ 4.3 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา .....	23
ตารางที่ 4.4 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ $\text{FeSO}_4$ 20 mM.....	25
ตารางที่ 4.5 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ $\text{FeSO}_4$ 50 mM .....	27
ตารางที่ 4.6 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ $\text{FeSO}_4$ 100 mM .....	29
ตารางที่ 4.7 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา .....	31



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของ SMBS .....	3
รูปที่ 2.2 กราฟ LSPR peak ของอนุภาคทรงกลมและแท่ง .....	4
รูปที่ 2.3 กราฟ UV-Spectra และสีของอนุภาคที่มี aspect ratio ที่แตกต่างกัน .....	5
รูปที่ 2.4 ภาพ TEM และ HRTEM ของอนุภาค GNR@Ag และกราฟ UV-Spectra ของอนุภาค GNR@Ag ที่มีชั้นเคลือบเงินที่แตกต่างกัน .....	6
รูปที่ 2.5 สีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ที่ความหนาของชั้นเงินแตกต่างกันและ ภาพ TEM ของอนุภาค GNR@Ag ที่ใช้ citrate และ PVP เป็น stabilizer .....	7
รูปที่ 2.6 แผนภาพการ etch ของเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์และกราฟ UV-Spectra ของ อนุภาค GNR@Ag ที่มีความเข้มข้นของเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์แตกต่างกัน .....	8
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนสีของกระดาษกรองที่มี indicator สำหรับตรวจสอบประจุไฟฟ้า ณ เวลาที่ 3 นาที เมื่อนำไปจุ่มกับ SMBS ในความเข้มข้นที่ต่างกัน .....	9
รูปที่ 4.1 ภาพ TEM HRTEM และสีของสารละลายของอนุภาค GNR .....	15
รูปที่ 4.2 ภาพ TEM HRTEM และสีของสารละลายของอนุภาค GNR@Ag .....	15
รูปที่ 4.3 กราฟ UV-Spectra ของอนุภาค GNR และ GNR@Ag .....	16
รูปที่ 4.4 กราฟ UV-Spectra และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength ที่ LSPR และสีของสารละลายอนุภาคเมื่อเวลาผ่านไป 5 วัน .....	17
รูปที่ 4.5 รูปถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SBMS 5 mM โดยใช้ปริมาณ FeSO <sub>4</sub> และ HCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่างๆ ภายในเวลา 15 นาที .....	20
รูปที่ 4.6 รูปถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SBMS 1 5 100 mM โดยใช้ปริมาณ FeSO <sub>4</sub> และ HCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายในเวลา 15 นาที .....	21
รูปที่ 4.7 (A) รูปแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SMBS เข้มข้น 5 mM โดยใช้ FeSO <sub>4</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายในเวลา 15 นาที (B) กราฟ UV-Spectra ของความเข้มข้น FeSO <sub>4</sub> ที่ต่างกัน ณ เวลาที่ 15 นาที (C) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และ ความเข้มข้น FeSO <sub>4</sub> ที่เปลี่ยนแปลงไปภายใน 15 นาที.....	23
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ความเข้มข้นของ FeSO <sub>4</sub> ที่ใช้และจำนวนโมลของสารเคมีใน การทำปฏิกิริยาในระบบ.....	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.9 (A) กราฟ UV-Spectra ของอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา 15 นาที ที่ความเข้มข้น SMBS 5 mM (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength ที่ฟิค longitudinal และเวลาในระบบที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตันและ SMBS เข้มข้น 5 mM ที่เวลาต่างๆ .....	24
รูปที่ 4.10 (A) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆที่ เวลา 15 นาที (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที .....	26
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ที่ใช้และจำนวนโมลของ สารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ $\text{FeSO}_4$ 20 mM .....	26
รูปที่ 4.12 (A) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆที่ เวลา 15 นาที (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที .....	28
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ที่ใช้และจำนวนโมลของ สารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ $\text{FeSO}_4$ 50 mM .....	28
รูปที่ 4.14 (A) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆ ที่เวลา 15 นาที (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที .....	30
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ที่ใช้และจำนวนโมลของ สารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ $\text{FeSO}_4$ 100 mM.....	30
รูปที่ 4.16 (A) การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยา SMBS ที่ความเข้มข้น ต่างๆ ภายในเวลา 20 นาที (B) กราฟ UV-spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆ ที่เวลา 20 นาที (C) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้น ต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไป ในเวลา 15 นาที .....	32
รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ที่ใช้และใช้จำนวนโมล ของสารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ $\text{FeSO}_4$ 50 mM .....	33

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบซัลไฟต์ เช่น ไบซัลไฟต์ เมตาไบซัลไฟต์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นสารประกอบที่พบเจอได้โดยทั่วไปในอาหาร จำพวกผัก ผลไม้ อาหารทะเลและของหมักดองต่างๆ รวมถึงเครื่องดื่ม เช่น ไวน์ [1,2,3] เนื่องจากมีสมบัติยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียจึงสามารถยืดอายุของอาหาร แต่อย่างไรก็ตามต้องใช้สารประกอบเหล่านี้ในปริมาณที่จำกัดเพราะเป็นสารเคมีที่สามารถก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกาย [4,5] สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (อย.) ได้กำหนดปริมาณการใช้กลุ่มสารซัลไฟต์ไม่เกิน 100 mg/kg สำหรับอาหารสดและไม่เกิน 30 mg/kg สำหรับอาหารปรุงสุก [6]

มีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับการหาปริมาณซัลไฟต์ที่หลงเหลือในอาหารจำนวนมาก โดยส่วนใหญ่อาศัยหลักการของการกลั่น การไตเตรต ion chromatography electrochemical หรือการใช้เครื่อง spectrophotometer [7] วิธีที่ข้างต้นมีความซับซ้อนและยุ่งยากในการตรวจสอบ ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาการตรวจสอบโดยอาศัยหลักการการเปลี่ยนแปลงของสีที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า โดยใช้ indicator เฉพาะต่อการตรวจหาสารประกอบซัลไฟต์ เช่นสารประกอบ fuchsine และ Ellman's reagent [5] ทั้งนี้หลักการเปลี่ยนแปลงของสีนอกจากการใช้ indicator แล้วยังมีหลักการเปลี่ยนแปลงสีจากอนุภาคนาโนโลหะที่มีคุณสมบัติพลาสมอนิก โดยเฉพาะอนุภาคทองและอนุภาคเงิน ส่วนใหญ่มักใช้ในเชิงชีววิทยาหรือการแพทย์ [8] คุณสมบัติของอนุภาคเหล่านี้ เมื่อแสงตกกระทบลงบนผิวอนุภาคทำให้อิเล็กตรอนบนผิวอนุภาคนั้นเกิดการสั่นไหวตามความถี่ของแสง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Localized Surface Plasmon (LSPR) ซึ่งแสดงออกผ่านทาง absorption peak โดยที่พีกดังกล่าวมีลักษณะที่สอดคล้องไปกับรูปร่างของอนุภาค เช่น อนุภาคทรงกลม มี LSPR 1 พีก หรืออนุภาคทรงแท่งมี 2 พีก ซึ่งจะทำให้เกิดการมองเห็นเป็นสีที่แตกต่างกัน [8,9,10] ทำให้ขนาด รูปร่าง และ aspect ratio ของอนุภาคส่งผลต่อสีของอนุภาคที่สามารถมองเห็นได้ในตัวทำละลาย ดังนั้นจึงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการใช้หลักการการเปลี่ยนแปลงสีเพื่อช่วยวิเคราะห์และตรวจสอบสารเคมีต่างๆ ที่สามารถประยุกต์ใช้ได้จริง เช่นงานวิจัยของ Tianran Lin และคณะ สังเคราะห์อนุภาคทองทรงแท่งเคลือบเงิน มาใช้ในการตรวจหาสารเบนโซิลเพอร์ออกไซด์ในแป้ง แสดงผลลัพธ์จากสีของอนุภาคที่เปลี่ยนไปเมื่อมีปริมาณเบนโซิลเพอร์ออกไซด์มากขึ้น จากงานวิจัยนี้เป็นการรวมเอาอนุภาคที่มีคุณสมบัติพลาสมอนิกทั้ง 2 ตัวมารวมกันทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีในช่วงที่กว้างขึ้น และทำปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นเนื่องจากอนุภาคเงินมีความสามารถในการ oxidize ได้ง่ายกว่าอนุภาคทอง [10]

ในการงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาคทองทรงแท่ง (Gold Nanorod; GNR) ด้วยวิธี seed mediated method และนำ GNR นี้ไปเคลือบเงินโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรตเป็น precursor จะได้เป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคทองทรงแท่งที่เป็นแกน (Core) และถูกเคลือบด้วยชั้นของเงิน (Shell) หรือ GNR@Ag โดยนำ GNR@Ag นี้มาใช้ในการตรวจหาสารโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ; SMBS) ที่เป็นอนุพันธ์ของสารประกอบจำพวกซัลไฟต์ มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับอนุภาค GNR@Ag ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีเนื่องมาจากรูปร่างของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไปซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ที่วิเคราะห์ผลจากการเปลี่ยนแปลงของสีได้ด้วยตาเปล่า

## 1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

เพื่อศึกษาและพัฒนาอนุภาคทองทรงแท่งเคลือบด้วยเงินมาประยุกต์ใช้ในการตรวจหาสารจำพวกซัลไฟต์ที่แสดงผลโดยการเปลี่ยนสีของอนุภาคที่สามารถวิเคราะห์และสังเกตได้ด้วยตาเปล่า

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

ศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการ oxidize ของโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ที่ส่งผลต่ออนุภาคทองทรงแท่งเคลือบเงิน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถนำอนุภาคทองทรงแท่งเคลือบด้วยเงินไปประยุกต์ใช้กับสารตัวอย่างได้จริงและสามารถเป็นเซนเซอร์ที่เปลี่ยนสีที่รวดเร็วและวิเคราะห์ผลได้แม่นยำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

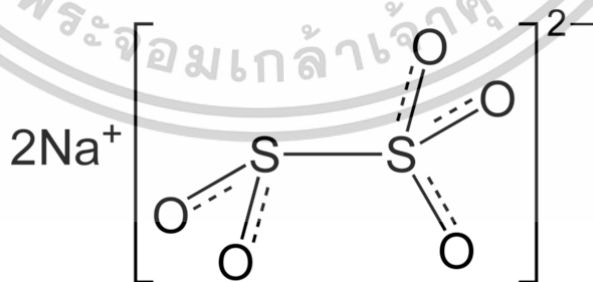
ส่วนนี้กล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์นี้ เพื่อสร้างความเข้าใจเกี่ยวกับอันตรายเกี่ยวกับสารประกอบซัลไฟต์ อนุภาคโลหะนาโนที่มีคุณสมบัติพลาสมอนิก

#### 2.1 สารประกอบซัลไฟต์ (Sulfites compound)

สารประกอบซัลไฟต์เป็นสารประกอบที่ถูกใช้โดยทั่วไปในอาหารและเครื่องดื่ม อาทิเช่น ผัก ผลไม้แห้ง เนื้อสัตว์ อาหารทะเล ไวน์ ซึ่งช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการ oxidation และยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ทำให้สามารถรักษาคุณภาพและอายุของอาหารได้ ซึ่งสารประกอบซัลไฟต์ ได้แก่ ซัลไฟต์ ไบซัลไฟต์ เมตาไบซัลไฟต์รวมถึงซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทั้งนี้สารประกอบซัลไฟต์เป็นกลุ่มสารที่ถูกจำกัดปริมาณการใช้ต่อชนิดและประเภทของอาหาร ซึ่งกำหนดโดยสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาแห่งประเทศไทย เนื่องจากมีอันตรายต่อร่างกาย อาจก่อให้เกิดการแพ้ เมื่อได้รับในปริมาณที่มากเกินไป [1-6]

##### 2.1.1 โซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ; SMBS)

สาร SMBS เป็นหนึ่งในสารประกอบซัลไฟต์ที่ถูกใช้ในอาหารอย่างแพร่หลาย เช่น อาหารทะเล SMBS ถูกใส่ลงไปเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันไม่ให้เกิดจุดดำบนกุ้ง หลังจากจับขึ้นมาจากทะเล หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าสารใช้เพื่อการฟอกขาว เช่น มะพร้าว จะถูก SMBS ใส่ไว้เพื่อป้องกันจากดำจากการ oxidize ในอากาศ อาหารจำพวกเนื้อสัตว์ ใส่กรอก SMBS จะทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งแบคทีเรียให้อาหารเหล่านั้นมีอายุที่ยาวนานขึ้นเนื่องจากสามารถสร้าง  $\text{SO}_2$  ภายในเนื้อได้ จึงทำให้หลายประเทศไม่อนุญาตให้ใช้สาร SMBS เพราะสามารถเกิดอันตรายต่อร่างกายโดยสามารถทำลายเซลล์ของมนุษย์ได้ เมื่อได้รับในปริมาณที่มากเกินไป [4,6]



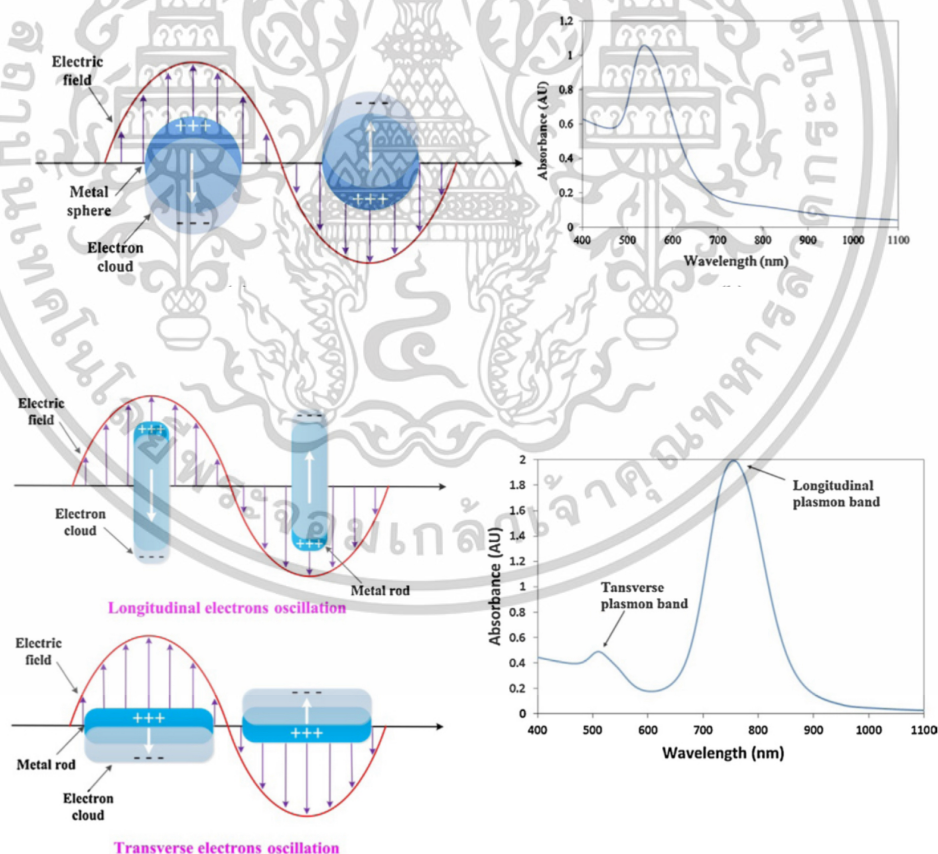
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของสาร SMBS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 วัสดุพลาสมอนิก (Plasmonic materials)

วัสดุพลาสมอนิกเป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของอนุภาคนาโนโลหะที่มีตระกูล ซึ่งไม่ใช่ทุกอนุภาคนาโนโลหะทุกตัวที่จะคุณสมบัติเหล่านี้ โดยจะสามารถเกิดปรากฏการณ์ Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) นั่นคือ เมื่อแสงตกกระทบกับกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระของอนุภาคพลาสมอนิกนาโนโลหะ เกิดการสั่นไหว ขึ้นลง และเมื่อเจอกับความถี่ของแสง จะทำให้เกิดการ absorption scattering บนผิวของอนุภาค ในรูปของการเกิดแรง coulomb repulsive ส่งผลให้อิเล็กตรอนอิสระนี้เคลื่อนย้ายไปยังทิศทางฝั่งตรงข้าม ดังนั้นพีก LSPR จะสอดคล้องตามรูปร่างของอนุภาคนั้นๆ

เมื่ออนุภาคเป็นทรงกลมพีกที่แสดง มีเพียง 1 พีกเท่านั้นเนื่องมาจาก ทรงกลมมีขนาดเท่ากันทุกด้านจึงทำให้เมื่อแสงตกกระทบอิเล็กตรอนด้านไหน พีกที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังทิศทางฝั่งตรงข้ามมีค่าเท่าเดิม ในขณะที่เมื่ออนุภาคทรงแท่งมีด้านกว้างและด้านยาวไม่เท่ากัน พีกที่แสดงจะมี 2 พีกประกอบด้วยพีก longitudinal และพีก transverse เมื่อแสงตกกระทบที่ด้านยาวเกิดพีก longitudinal และตกกระทบที่ด้านกว้างเกิดพีก transverse ดังนั้นขนาด รูปร่าง ส่งผลต่อพีก LSPR และมีอิทธิพลต่อการเห็นสีอนุภาครวมไปถึงพีก LSPR ด้วยกันเช่นกัน [8,11]



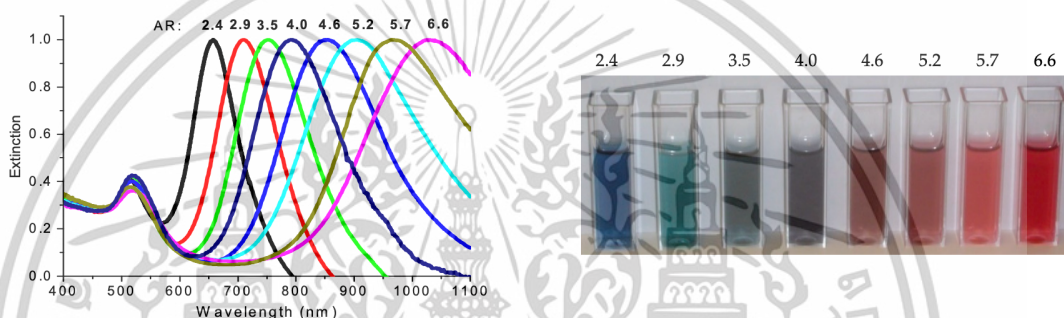
รูปที่ 2.2 กราฟ LSPR peak ของอนุภาคทรงกลมและทรงแท่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.1 อนุภาคนาโนโลหะทองทรงแท่ง

อนุภาคนาโนโลหะทองทรงแท่ง (GNR) เป็นอนุภาคโลหะที่มีตระกูลอีกทั้งยังเป็นอนุภาคพลาสมอนิกอีกด้วย ซึ่งจะแตกต่างกับอนุภาคโลหะทั่วไป นั่นคือสีของอนุภาคจะมาจากรูปร่าง ขนาด และ aspect ratio คำนวณได้ดังสมการที่ 2.1 ของอนุภาคนั้นๆ เนื่องมาจากปรากฏการณ์ของ LSPR โดยอนุภาคทองส่วนใหญ่จะสามารถสังเคราะห์ได้ในหลายรูปร่าง แต่อนุภาคทองทรงแท่งมีช่วงสีในการมองเห็นที่กว้างจึงถูกนำมาเป็นทางเลือกสำหรับงานที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของสีผ่านรูปร่างของอนุภาค [10,11,12]

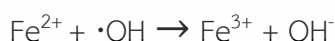
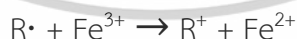
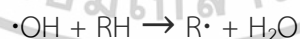
$$\text{aspect ratio} = \frac{\text{length}}{\text{width}} \quad (2.1)$$



รูปที่ 2.3 กราฟ UV-Spectra และสีของอนุภาคที่มี aspect ratio ที่แตกต่างกันเรียงจากน้อยไปมาก

## 2.3 ปฏิกริยาเฟนตัน (Fenton) และเสมือนเฟนตัน (Fenton-like reaction)

ปฏิกริยาเฟนตันเป็นปฏิกริยาที่ใช้เฟอร์รัส ไอออน ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ทำปฏิกริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) ซึ่งมีคุณสมบัติในการเป็น oxidizing agent มักใช้เพื่อสลายสารอินทรีย์ต่างๆ [19,20] มีสมการเคมี ดังนี้

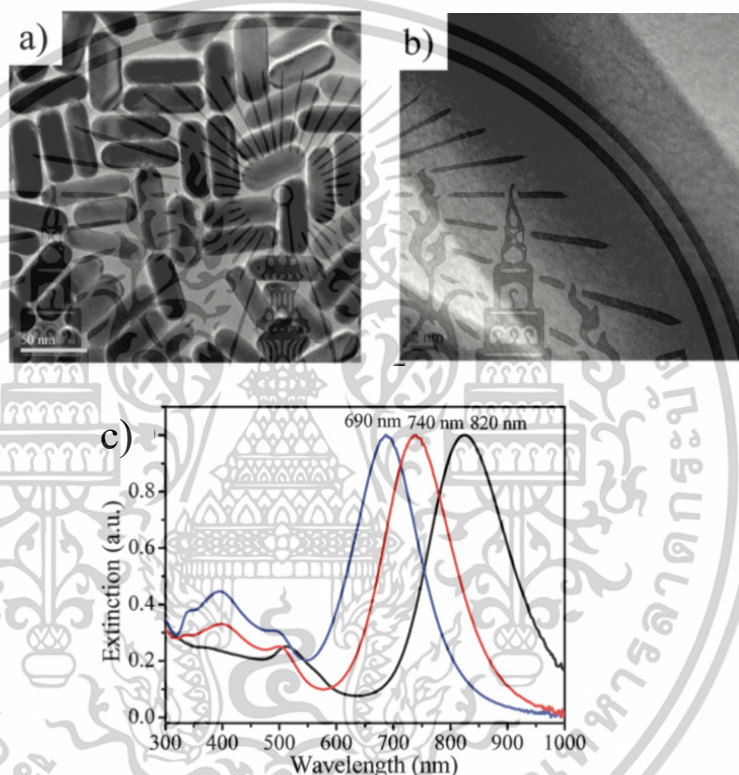


ในขณะเดียวกันปฏิกริยาเสมือนเฟนตัน เป็นปฏิกริยาที่คล้ายเฟนตันแต่เพียงเปลี่ยนจากการใช้  $\text{Fe}^{2+}$  เป็นธาตุโลหะตัวอื่น เช่น Cu Pb และ Ti เป็นต้น ส่วนใหญ่มักใช้ในเชิงของการ oxidation สี ย้อม [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

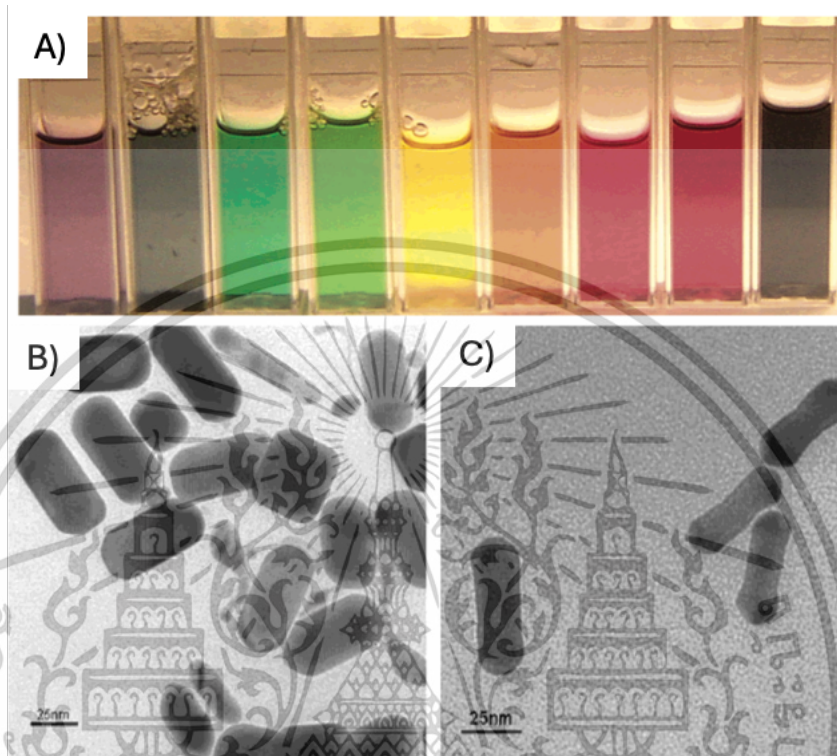
Kuai Y. และคณะสังเคราะห์อนุภาค GNR และ GNR@Ag โดยเริ่มจากสังเคราะห์อนุภาค GNR ด้วยวิธี seed-mediated growth method และทำการเคลือบชั้นเงินบนอนุภาค GNR โดยการ reduced ไอออนของเงินด้วยการครอบอนุภาคของ GNR ด้วย polyethylene glycol thiol (PEG-SH) เพื่อทำการแทนที่ CTAB หลังจากนั้นเติม sodium citrate ทำหน้าที่ reduced อนุภาคเงินและปั่นกวนสารผสมทั้งเป็นเวลา 1 คืน ได้อนุภาค GNR@Ag ที่มีลักษณะผิวเรียบ อนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอ ปั่นกวนสารผสมทั้งเป็นเวลา 1 คืน ได้อนุภาค GNR@Ag ที่มีลักษณะผิวเรียบ อนุภาคมีขนาดสม่ำเสมอ กัน เมื่อทำการเคลือบด้วยชั้นเงิน จะทำให้ขนาดอนุภาคมีความหนาที่มากขึ้น กราฟ UV-Spectra มีการ shift เป็น blue shift มากขึ้น [1]



รูปที่ 2.4 (A-B) ภาพ TEM และ HRTEM ของอนุภาค GNR@Ag (C) กราฟ UV-Spectra ของอนุภาค GNR@Ag ที่มีชั้นเคลือบเงินแตกต่างกัน

Mingzhao L. และคณะสังเคราะห์อนุภาค GNR@Ag โดยแบ่งออกเป็น 2 วิธีในการเคลือบชั้นเงินลงบนอนุภาค GNR วิธีแรกคือการใช้ citrate เป็นตัว stabilizer ที่มาจาก sodium citrate วิธีที่สองคือการใช้ polyvinylpyrrolidone (PVP) เป็น และ silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) ที่เป็น precursor สำหรับอนุภาคเงินของทั้ง 2 วิธี หลักการเคลือบเงินคือการ reduce  $\text{Ag}^+$  อิสระให้เป็นของ  $\text{Ag(I)}$  ลงบนผิวอนุภาค GNR โดย ascorbic acid ซึ่งทำให้สีของอนุภาคที่แสดงออกมามีหลากหลายสีขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นเคลือบเงิน ลักษณะของอนุภาค GNR@Ag มีลักษณะไม่แตกต่างกันมาก พิจารณาจากรูป TEM แต่ถ้าพิจารณาถึงเสถียรภาพของอนุภาค GNR@Ag ที่ใช้ stabilizer ต่างชนิดกัน ให้ผลเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

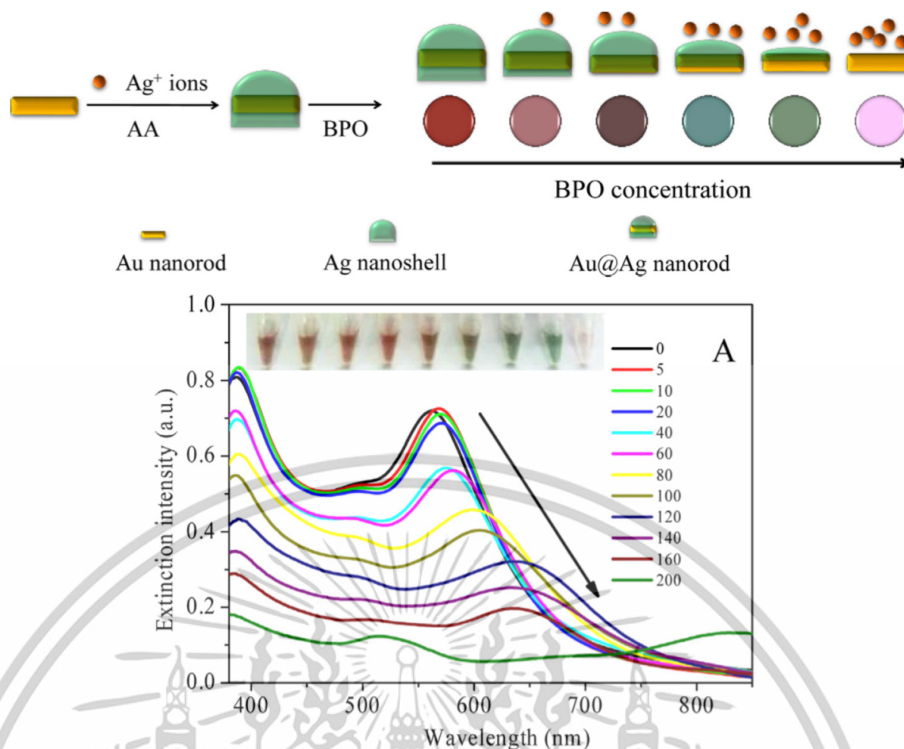
การศึกษาว่า PVP เป็น stabilizer ได้ดีกว่า citrate เนื่องจาก เกิดการสลายตัวของชั้นเคลือบเงินของอนุภาค GNR@Ag ที่ใช้ citrate เป็น stabilizer เร็วกว่า PVP และการถ่ายรูป TEM อนุภาค GNR@Ag ที่ใช้ citrate เป็น stabilizer เนื่องจาก sodium citrate มีความเข้มข้นสูงจึงถ่ายรูป TEM ได้ยาก [2]



รูปที่ 2.5 (A) สีของอนุภาค GNR@Ag ที่ความหนาของชั้นเงินแตกต่างกัน (B-C) ภาพ TEM ของอนุภาค GNR@Ag ที่ใช้ citrate และ PVP เป็น stabilizer ตามลำดับ

Tianran L. และคณะ สังเคราะห์อนุภาค GNR และ GNR@Ag เพื่อการตรวจหาเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ด้วยการเปลี่ยนแปลงของสีจากการ etching ของชั้นเคลือบเงินบนอนุภาค GNR ซึ่ง เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์เป็น oxidizing agent สามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้ ส่งผลให้รูปร่างของอนุภาคเปลี่ยนไป สีที่มองเห็นได้เปลี่ยนตามไปด้วย โดยนำไปทดสอบกับแป้ง เมื่อแป้งที่มีสารเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์เข้มข้นมาก จะเหลือเพียงอนุภาค GNR เพราะชั้นเคลือบเงินถูก etch จนหมด [6]

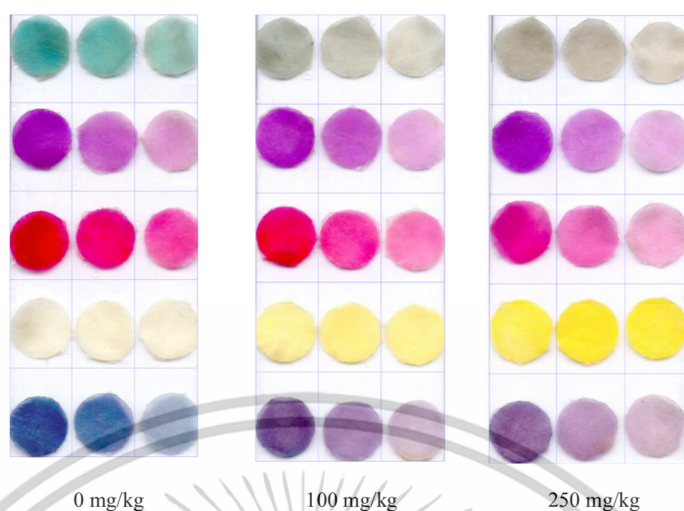
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 แผนภาพการ etch ของเบนโซิลเพอร์ออกไซด์บนอนุภาค GNR@Ag และกราฟ UV-Spectra ของอนุภาค GNR@Ag ที่มีความเข้มข้นของเบนโซิลเพอร์ออกไซด์แตกต่างกัน

Chanida K. และคณะ พัฒนาเซนเซอร์ชนิดเปลี่ยนสีได้สำหรับการตรวจหาสาร SMBS ในลำไยแห้ง โดยใช้หลักการเปลี่ยนสีจาก indicator สำหรับตรวจหาสารประกอบซัลไฟต์ ได้แก่ สารประกอบ fuchsine ที่ประกอบด้วย malachite green methyl violet 6B และ p-rosaniline ซึ่งจะมีสีที่ชัดเจน รวมไปถึง Ellman's reagent ที่จะเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีเหลือง ถ้ามีสารประกอบซัลไฟต์ ซึ่งในงานวิจัยนี้นำกระดาษกรองเซลลูโลสมาย้อมด้วย indicator ที่กล่าวมาข้างต้น และอ่านผลการวิเคราะห์ด้วยโมเดลของ partial least square (PLS) เพื่อคำนวณ regression ซึ่งเป็นวิธีตรวจสอบที่รวดเร็วสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า. [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนสีของกระดาษกรองเมื่อจุ่มในสาร SMBS ที่ความเข้มข้นต่างกัน ณ เวลาที่ 3 นาที

Francesso S. และคณะ พัฒนาวิธีการสลายตัวของไอบูโพรเฟนรวมไปถึง 4-isobutylacetophenone ด้วยระบบปฏิกิริยาเสมือนเฟนต์ันโดยใช้เหล็กที่มีค่าความเป็นศูนย์ (zero-valent iron, ZVI) และเมตาไบซัลไฟต์ (MBS) ภายใน 30 นาที จากระบบโดยทั่วไปของ ZVI มักจะทำปฏิกิริยาร่วมกับ  $H_2O_2$  เมื่อนำมาเทียบกับระบบที่ทำปฏิกิริยากับ MBS แล้วนั้น ระบบของ MBS มีประสิทธิภาพน้อยกว่าในสภาวะที่ pH มากกว่า 3 แต่เมื่อพิจารณาในเชิงของผิวสัมผัส ZVI การแตกตัวของ Fe ในระบบของ MBS มีความสำคัญมากกว่า เนื่องจากสามารถเติม  $Fe^{2+}$  ลงไปในระบบจากเกลือเฟอร์รัสได้มากกว่าการแตกตัวของ Fe จาก ZVI และสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด pH 3 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า MBS สามารถใช้แทน  $H_2O_2$  ได้เพราะมีราคาถูก มีความเสถียรภาพ และปลอดภัยมากกว่า [19]

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการ

วิทยานิพนธ์นี้พัฒนาวิธีตรวจหาสาร SMBS ด้วยอนุภาค GNR@Ag ซึ่งสามารถแบ่งขั้นตอนการทดลองได้เป็น 3 ส่วนหลักๆ ได้แก่

1. การสังเคราะห์อนุภาค GNR
2. การสังเคราะห์อนุภาค GNR@Ag
3. การตรวจหาสาร SMBS ด้วยอนุภาค GNR@Ag

#### 3.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

สารเคมีที่ใช้แสดงดังนี้ รายละเอียดของสารเคมีแสดงในภาคผนวก ก ตารางที่ 1

- Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB,  $\geq 99\%$ )
- Tetrachloroauric acid ( $\text{HAuCl}_4$ )
- Sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ , 99%)
- Hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ , 0.1 M)
- Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\geq 99\%$ )
- L-Ascorbic acid (99%)
- Deionized water
- Polyvinylpyrrolidone (PVP, MW 10,000)
- Sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ )
- Sodium Metabisulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , Analytical Grade)
- Ferrous sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
- Deionized water (DI water)

#### วัสดุและอุปกรณ์

- ขวดก้นกลม (Round-bottom flask)
- กระบอกตวง (Graduated Cylinder)
- ปีกเกอร์ (Beaker)
- ขวดทดลองขนาด 5 mL (vial)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic stirrer) และแท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
- เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance)
- ถังน้ำแข็ง (Ice water bath)
- ไมโครปิเปต (Micropipette)
- ขวดแก้วทดลอง (Vial)
- ช้อนตักสาร (Spatula)
- เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอน (Centrifuge) และหลอดปั่นเหวี่ยง (Centrifuge tube)
- คิวเวทซ์ชนิด PMMA (PMMA cuvette)

### 3.2 การสังเคราะห์อนุภาค GNR [1]

#### 3.2.1 การสังเคราะห์ seed solution

- 1.) เตรียมสารละลาย CTAB ในน้ำ DI ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 10 mL ในบีกเกอร์ขนาด 50 mL
- 2.) เตรียมสารละลาย HAuCl<sub>4</sub> ในน้ำ DI ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 25  $\mu$ L ในบีกเกอร์ขนาด 10 mL
- 3.) นำ CTAB ปริมาณ 10 mL และ HAuCl<sub>4</sub> ปริมาณ 25  $\mu$ L มาผสมกันในขวดก้นกลมขนาด 25 mL พร้อมทั้งใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารและนำไปตั้งบนเครื่องกวนสารละลายปั่นกวนจนเข้ากันดี
- 4.) เมื่อสารละลายเข้ากันดีแล้ว เติม NaBH<sub>4</sub> ความเข้มข้น 0.01 M ปริมาณ 600  $\mu$ L ที่ถูกเตรียมในถังน้ำแข็ง ผิดลงไปอย่างรวดเร็วในขวดก้นกลม และปั่นกวนเป็นเวลา 2 นาทีแล้วจึงหยุด
- 5.) บ่ม seed solution เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง

#### 3.2.2 การสังเคราะห์ growth solution

- 1.) เตรียมสารละลาย CTAB ในน้ำ DI ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 40 mL ในบีกเกอร์ขนาด 100 mL
- 2.) เตรียมสารละลาย HAuCl<sub>4</sub> ในน้ำ DI ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 200  $\mu$ L ผสมกับน้ำ DI 1800  $\mu$ L ในขวดแก้วทดลองขนาด 5 mL

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.) นำสารละลายข้างต้นมาผสมกันในขวดก้นกลมขนาด 50 mL พร้อมทั้งใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารและนำไปตั้งบนเครื่องกวนสารละลายคนให้สารละลายเข้ากันเป็นเวลา 10 นาที
- 4.) เติม  $\text{AgNO}_3$  ความเข้มข้น 0.01 M ปริมาณ 400  $\mu\text{L}$  และคนให้สารละลายเข้ากันเป็นเวลา 15 นาที
- 5.) เติม L-Ascorbic acid ความเข้มข้น 0.1 M และ HCl ความเข้มข้น 1 M ปริมาณ 320  $\mu\text{L}$  และ 800  $\mu\text{L}$  ตามลำดับ
- 6.) หลังจากนั้นเติม seed solution ปริมาณ 100  $\mu\text{L}$  ปั่นกวนให้เข้าเป็นเวลา 2 นาที และบ่มไว้ข้ามคืน ณ อุณหภูมิห้อง
- 7.) ทำการล้างสารเคมีส่วนเกินด้วยน้ำ DI โดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอนที่ 10,500 rpm เป็นเวลา 45 นาที จำนวน 2 ครั้งและเก็บสารละลายใน CTAB 0.1 M

### 3.3 การเคลือบเงินบนอนุภาค GNR [2]

- 1.) เตรียมสารละลาย PVP ในน้ำ DI 1 %wt ปริมาณ 4 mL ลงในขวดก้นกลมขนาด 25 mL พร้อมทั้งใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารและนำไปตั้งบนเครื่องกวนแล้วปั่นสารละลาย
- 2.) เติมสารละลายอนุภาค GNR ปริมาณ 3.2 mL และ เติม  $\text{AgNO}_3$  ความเข้มข้น 0.001 M ปริมาณ 2133.3  $\mu\text{L}$  ลงในละลาย PVP ที่ถูกเตรียมไว้ในข้อ 1
- 3.) หลังจากนั้นเติมสารละลาย L-ascorbic acid ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 400  $\mu\text{L}$  และสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาณ 800  $\mu\text{L}$  ลงในสารผสมของสารละลาย PVP และอนุภาคทองทรงแท่ง
- 4.) ปั่นกวนสารละลายทั้งหมดข้างต้นให้เข้ากันเป็นเวลา 5 นาที ณ อุณหภูมิห้อง
- 5.) ทำการล้างสารเคมีส่วนเกินด้วยสารละลาย PVP 1 %wt โดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอนที่ 10500 rpm เป็นเวลา 20 นาที จำนวน 2 ครั้งและเก็บสารละลายใน PVP 1%wt

### 3.4 การตรวจหาสาร SMBS โดยใช้อนุภาค GNR@Ag

- 1.) เตรียมสารละลาย SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 1 mM 5 mM 10 mM 50 mM และ 100 mM ปริมาณ 240  $\mu\text{L}$
- 2.) เตรียมสารละลาย  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ที่ความเข้มข้น 5 10 15 20 50 และ 100 mM ปริมาณ 5 mL
- 3.) เตรียม oxidizing agents ประกอบด้วย น้ำกลั่น 100  $\mu\text{L}$ , SMBS ที่ความเข้มข้นข้างต้น ปริมาณ 240  $\mu\text{L}$  และ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50 mM ปริมาณ 40  $\mu\text{L}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4.) เตรียมสารละลายอนุภาค GNR@Ag ในขวดแก้วทดลอง ปริมาณ 500  $\mu\text{L}$
- 5.) นำ oxidizing agent มาฉีดโดยใช้ micropipette ลงในขวด vial ที่มีสารละลายอนุภาค GNR@Ag ปริมาณ 500  $\mu\text{L}$  ให้ครบตามจำนวนความเข้มข้นของ SMBS ข้างต้น
- 6.) หลังจากนั้นปฏิกิริยาจะเริ่มต้น สังเกตจากการเปลี่ยนสีของสารละลายทั้งหมดซึ่งจะถูกบันทึกด้วยกล้องของโทรศัพท์มือถือจนครบเวลา 5 นาที

ตารางที่ 3.1 สารเคมีและปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้ต่อการทำปฏิกิริยา

Vol ( $\mu\text{L}$ ) \ Sample	Control	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
น้ำ DI	460	220	220	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (10 mM)	240 (50 mM)	240 (100 mM)
HCl (100 mM)	-	-	-	-	-	-
FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (5 mM)	40	40	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000	1000	1000

### 3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคทองทรงแท่งเคลือบเงิน

#### 3.5.1 UV-Spectrophotometer

ใช้สำหรับหาค่าดูดกลืนแสงของอนุภาคและ LPSR peak และประเมินลักษณะของอนุภาคเบื้องต้น โดยทำการสแกนตั้งแต่ 300-1000 nm ด้วย scan speed 837.21 nm และใช้ PMMA cuvette ในการตรวจ

#### 3.5.2 Transmission electron microscope (TEM)

ใช้สำหรับการดูโครงสร้าง ขนาด รูปร่างและลักษณะของอนุภาคโดยละเอียด พร้อมทั้งดูชั้นเคลือบของเงินที่เกาะอยู่บนอนุภาคทองโดยใช้คาร์บอนกริดในการตรวจ โดย เครื่อง JEOL รุ่น JEM-2100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

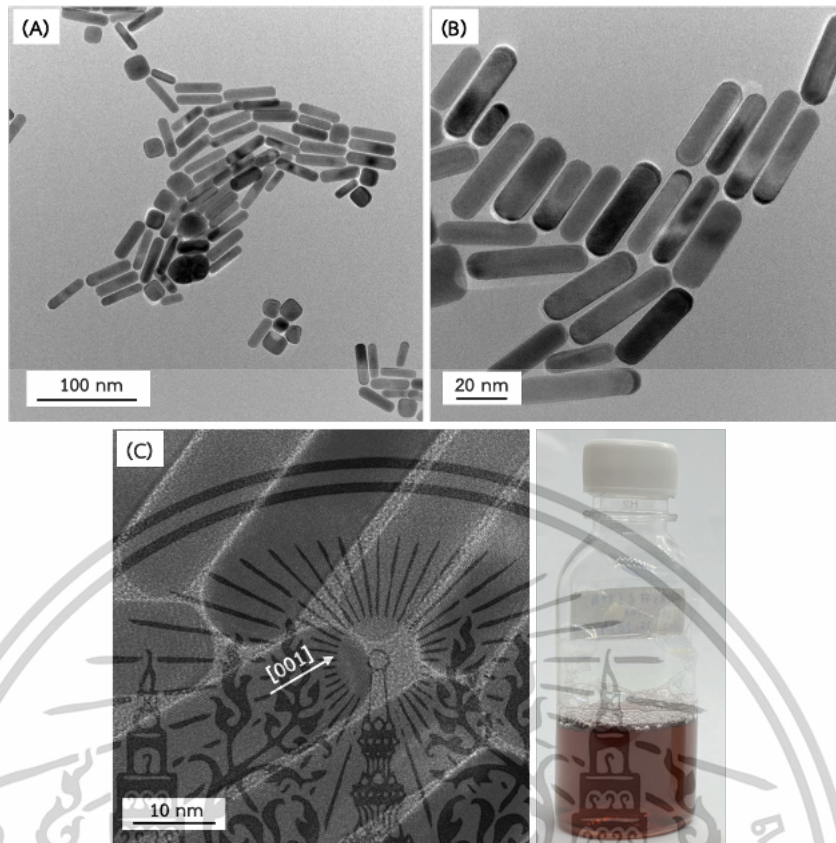
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์การทดลอง

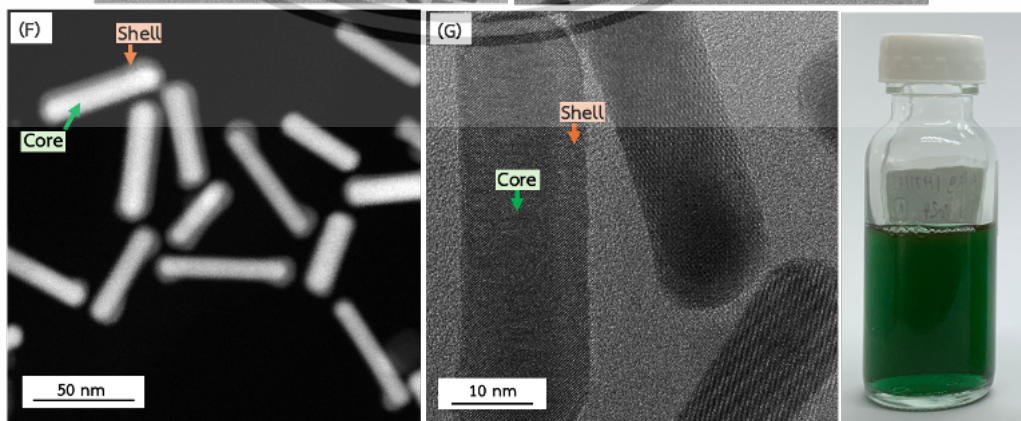
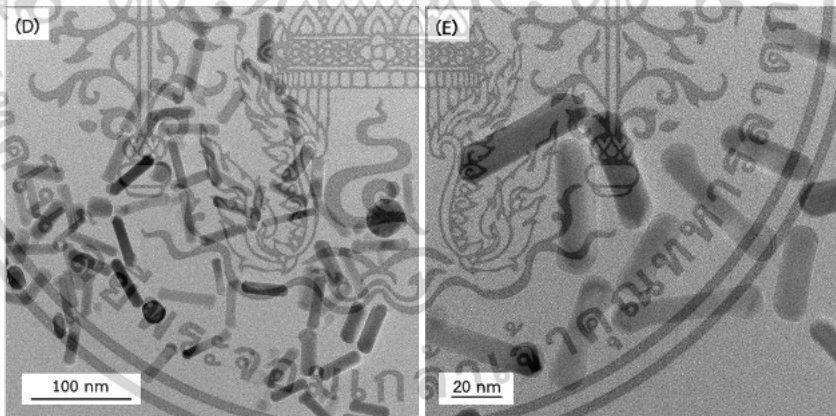
#### 4.1 โครงสร้างของอนุภาค GNR

รูป 4.1(A-B) แสดงภาพ TEM ของอนุภาค GNR ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยยาว  $49.0 \pm 2.7$  nm กว้าง  $10.54 \pm 0.49$  nm โดยคิดเป็น aspect ratio มีค่าเท่ากับ 4.65 ซึ่งอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งยาวผิวเรียบ ไม่มีการติดหรือรวมกันระหว่างอนุภาค เนื่องด้วยการทดลองสังเคราะห์อนุภาค GNR วิธี seed mediated growth method ซึ่งอาจจะเห็นอนุภาคบางอันที่มีลักษณะกลม เล็กกว่าขนาดเฉลี่ย ไม่เป็นทรงแท่ง เนื่องมาจากการ growth ของอนุภาคกระจายตัวไม่ดีเท่าที่ควร [13,15] รูป 4.1(C) เป็นภาพแบบ High resolution TEM (HRTEM) จะเห็น crystal plan ของตัวอนุภาคทอง ซึ่งด้านที่ทำให้การ growth เป็นทรงแท่งที่ยาวขึ้นคือระนาบ [001] [15] และกราฟ UV-Vis Spectra แสดงพีค LSPR ทั้งหมด 2 พีคที่ 510 และ 832 nm เป็น transverse และ longitudinal peaks ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงลักษณะอนุภาคที่เป็นทรงแท่งสอดคล้องกับภาพ TEM ที่กล่าวมาข้างต้น [13,15] โดยสีของสารละลาย GNR นี้มีสีออกแดงดำดังรูป 4.1

เมื่อเคลือบชั้นเงินบนอนุภาค GNR และวิเคราะห์ด้วย TEM ดังรูป 4.2 (D-E) พบว่าอนุภาค GNR@Ag ที่มีขนาดอนุภาคยาว  $52.8 \pm 1.6$  nm กว้าง  $13.7 \pm 1.7$  nm และมีชั้นเงินหนาโดยเฉลี่ยอยู่ที่  $2.2 \pm 0.32$  nm โดยที่อนุภาคมีชั้นเงินเคลือบอย่างสม่ำเสมอ เมื่อเปลี่ยนโหมดของภาพ TEM เป็น dark field ดังรูปที่ 4.1(F) ทำให้เห็นชั้นของเงินที่ชัดเจนมากขึ้น และเมื่อพิจารณา HRTEM จะเห็นระนาบผลึกของอนุภาคดั่งเช่นอนุภาค GNR ซึ่งเมื่อเคลือบเงินแล้ว บริเวณหัวท้ายจะเห็นการเรียงตัวของชั้นเงินที่มากขึ้นในด้าน [110] [16] รูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าสีของสารละลายจะกลายเป็นสีเขียว และกราฟ UV-Spectra ดังแสดงในรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่ามีพีค LSPR เพิ่มขึ้นอยู่ที่ประมาณ 300-400 nm นั่นคือชั้นของเงินที่เพิ่มขึ้นมาบนอนุภาค และการชั้นของเงินนี้ส่งผลให้อนุภาคมีลักษณะยาวขึ้น กว้างขึ้นและกราฟจึง shift เป็น blue shift ซึ่งสอดคล้องกับภาพ TEM ที่กล่าวมาข้างต้น

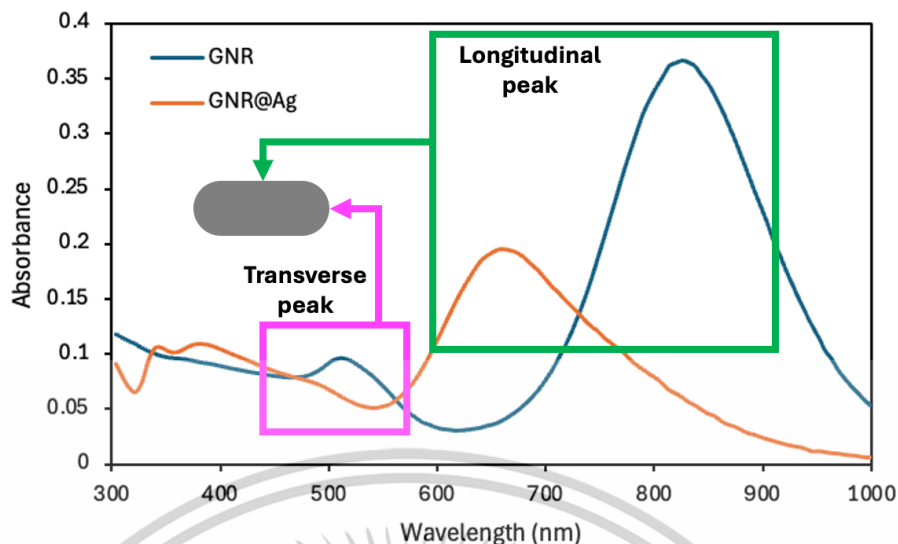


รูปที่ 4.1 (A-B) ภาพ TEM (D) ภาพ HRTEM และสีสารละลายของอนุภาค GNR



รูปที่ 4.2 (A-F) ภาพ TEM (G) ภาพ HRTEM และสีสารละลายของอนุภาค GNR@Ag

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ในทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



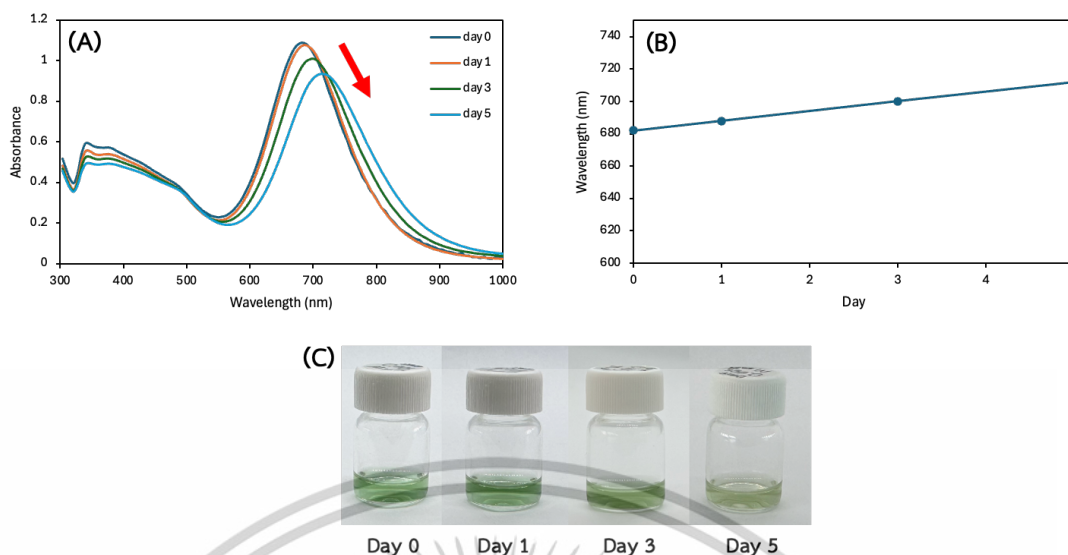
รูปที่ 4.3 กราฟ UV-Spectra ของอนุภาค GNR และ GNR@Ag

#### 4.2 การตรวจหาสาร SMBS โดยใช้อนุภาค GNR@Ag

เพื่อทำการตรวจสอบประสิทธิภาพ SMBS ของ GNR@Ag จึงทำการเติม GNR@Ag ลงในสารละลาย SMBS แล้ววัดการเปลี่ยนแปลงจากการเปลี่ยนแปลงของพีค LSPR หรือสีของ GNR@Ag โดยทำการ oxidize หรือกัด GNR@Ag จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง aspect ratio ทำให้พีค LSPR หรือสีเปลี่ยนแปลงไป

รูปที่ 4.4 แสดงได้ว่าค่าพีค LSPR ของอนุภาค GNR@Ag มีค่ามากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป หลังผสมกับ SMBS 5 mM ในระบบ โดยสีของสารละลายอนุภาคเปลี่ยนแปลงจากสีเขียวเป็นสีเขียวอ่อนที่สังเกตเห็นได้ยาก ซึ่งแสดงถึง aspect ratio หรือขนาดของอนุภาคไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปมาก ยืนยันจากพีค LSPR ไม่ได้เปลี่ยนไปอย่างมีนัยสำคัญ พีค LSPR เปลี่ยนจาก 682 ไป 712 nm เท่านั้นหลังผ่านไป 5 วัน โดยพิจารณาจากพีค LSPR ที่พีค longitudinal การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้อาจจะเกิดจากการที่ชั้นของเงินถูก oxidize ไปกับอากาศหรือการที่ SMBS มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนๆ ที่ pH 4.6 อาจจะทำให้กัดชั้นเงินบนอนุภาคได้ [21] ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเพื่อตรวจสอบ SMBS นี้จึงมีความจำเป็นอย่างมาก เนื่องจากระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาให้เกิดการ oxidize อนุภาคใช้เวลานานมากถึงจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาคอย่างชัดเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 (A) กราฟ UV-Spectra และ (B) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength ที่ LSPR และ (C) วันเวลาที่ผ่านไปเป็นเวลา 5 วันและสีของอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงไป

#### 4.3 การตรวจหาสาร SMBS โดยใช้อนุภาค GNR@Ag และตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน

ปฏิกิริยาเฟนตัน เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ที่ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (hydroxy group) จากการทำปฏิกิริยาของ เฟอร์รัส (II) ไอออน ( $\text{Fe}^{2+}$ ) และ  $\text{H}_2\text{O}_2$  เกิดปฏิกิริยาได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด ในขณะเดียวกันมีงานวิจัยที่กล่าวถึงการแทนที่ของ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ด้วย SMBS ที่เป็น oxidizing agent ทางเลือกในปฏิกิริยา Fenton-like ซึ่งนำมาใช้ประโยชน์เพื่อย่อยสลายของเสียประเภทสารอินทรีย์ [17] โดยในงานวิจัยนี้อาศัยหลักการของปฏิกิริยา Fenton-like โดยมี SMBS อยู่ในสารตัวอย่างเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา oxidation ที่สามารถ oxidize อนุภาค GNR@Ag โดยที่ขนาด aspect ratio ของอนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ส่งผลให้สีของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปด้วย ด้วยเหตุผลนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน ในงานวิจัยนี้มาประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบ SMBS

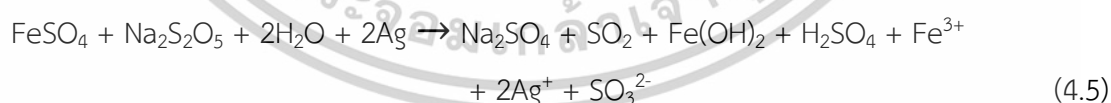
ตัวเร่งปฏิกิริยา Fenton ในงานวิจัยนี้จะประกอบไปด้วย  $\text{FeSO}_4$  และ HCl โดยการเติม HCl เพื่อทำให้สภาวะในระบบเป็นกรดมากขึ้น เกิดปฏิกิริยาได้ดีมากยิ่งขึ้น [17] ซึ่งนอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน แล้วนั้น SMBS และน้ำ DI จะถูกผสมลงไปในระบบ เมื่อนำมาผสมรวมกันจะเรียกสารละลายนี้ว่า oxidizing agent จากรูปที่ 4.5 เห็นว่าเมื่อใช้  $\text{FeSO}_4$  (5 mM) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียวดังตัวอย่างที่ 1 สีสารละลายของอนุภาค GNR@Ag มีการเปลี่ยนแปลงไปภายในเวลา 15 นาที จากสีเขียวเป็นสีเขียวอ่อน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสีนี้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลง aspect ratio ของอนุภาคโดยตรง เนื่องจากมีผลิตภัณฑ์ที่สามารถ oxidize อนุภาคได้ [18] เนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเมื่อ  $\text{FeSO}_4$  ทำปฏิกิริยากับน้ำและ SMBS ในระบบ เกิดผลิตภัณฑ์ทั้งหมด 5 ตัว โดยตัวที่เป็น oxidizing agent ในระบบนี้คือ ไอรอนซัลไฟต์ ( $\text{FeSO}_3$ ) สามารถ oxidize

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

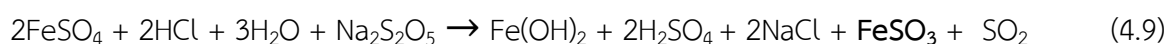
ชั้นเคลือบเงินได้ ทำให้เห็นสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ที่เปลี่ยนแปลงไป แต่ถ้าเทียบกับ SMBS 5 mM และใช้ HCl 100 mM ดังตัวอย่างที่ 3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียว สีของอนุภาค GNR@Ag ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในเวลา 15 นาที และเมื่อไม่มี SMBS 5 mM ในระบบดังตัวอย่างที่ 4 สีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เนื่องมาจากในการทำปฏิกิริยาเคมีนี้ ไม่มีผลิตภัณฑ์ที่ทำหน้าที่ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัว นั่นคือ FeSO<sub>4</sub> และ HCl ร่วมกันในระบบ เห็นได้ว่าสีของสารละลาย GNR@Ag มีการเปลี่ยนแปลงไปจากสีเขียวเป็นสีเขียวอ่อนภายในเวลา 1 นาที และกลายเป็นสีเหลืองส้มตั้งแต่วันที่ 3 นาที เป็นต้นไปจนถึงเวลาที่ 15 นาที เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นมีผลิตภัณฑ์ที่สามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้เช่นกัน ทำให้ชั้นเคลือบเงินจาก Ag<sup>0</sup> กลายเป็น Ag<sup>+</sup> จึงทำให้ชั้นเงินมีความบางลง [18] oxidizing agent นั่นคือ FeSO<sub>3</sub> ดังสมการที่ 4.10 จึงเห็นสีสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากขนาดอนุภาคเปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้สรุปได้ว่า HCl เพียงตัวเดียวมีอิทธิพลต่อระบบน้อยมากเมื่อทำปฏิกิริยากับ SMBS แล้ว ไม่สามารถ oxidize อนุภาคให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ในขณะที่ FeSO<sub>4</sub> เพียงตัวเดียวสามารถทำปฏิกิริยากับ SMBS แล้วจึงเกิดผลิตภัณฑ์ที่สามารถ oxidize อนุภาคได้ และเมื่อนำ FeSO<sub>4</sub> และ HCl มาทำปฏิกิริยากับ SMBS ร่วมกันจึงเกิดผลิตภัณฑ์ที่สามารถ oxidize อนุภาคได้เช่นกันและสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ได้รวดเร็วกว่าการใช้ FeSO<sub>4</sub> เพียงตัวเดียว

หลักการของการเปลี่ยนแปลงสีสารละลาย เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาค กล่าวคือ อนุภาค GNR@Ag ถูก oxidize โดย oxidizing agent อธิบายด้วยสมการเคมี ดังนี้

ในระบบที่ประกอบด้วย FeSO<sub>4</sub>



ในระบบที่ประกอบด้วย HCl และ FeSO<sub>4</sub>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

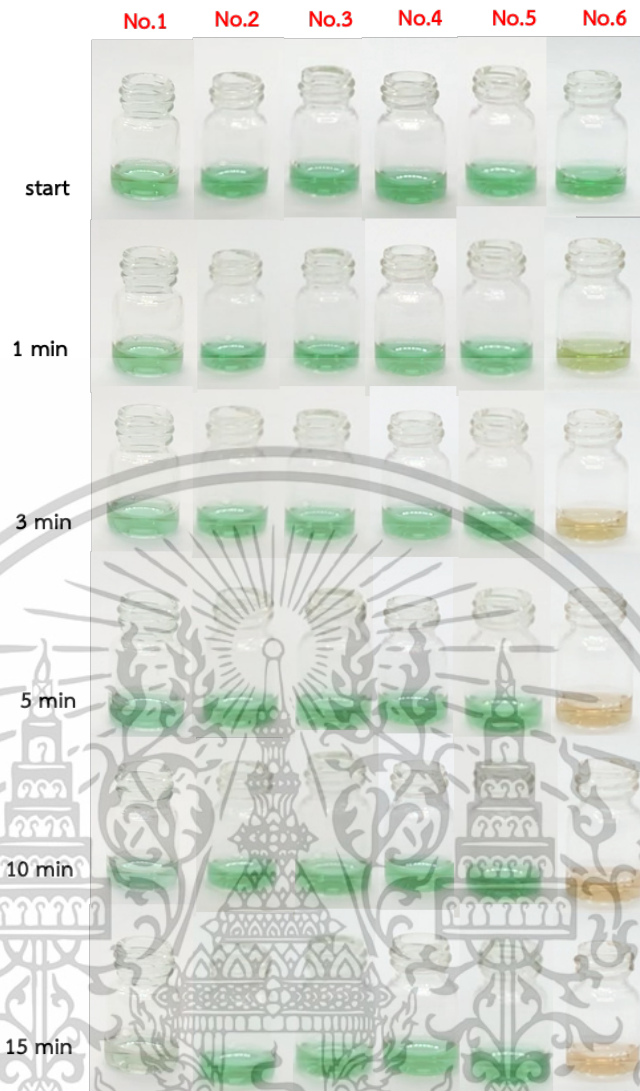
จากรูป 4.5 เห็นได้ว่าระบบที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ตัว ดังตัวอย่างที่ 6 นั่นคือ  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{HCl}$  มีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ได้รวดเร็วที่สุด จึงนำมาศึกษาต่อด้วยการใช้ความเข้มข้นของ SMBS ที่มีความหลากหลายมากขึ้น ได้แก่ 1 5 และ 100 mM ดังตารางที่ 4.2

จากรูปที่ 4.6 เห็นได้ว่าความเข้มข้นที่ 5 mM ของ SMBS เท่านั้นที่เปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากเขียว เป็นเขียวอ่อน ไปจนเหลืองส้มที่ 15 นาที ในขณะที่ความเข้มข้น 1 และ 100 mM ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ เมื่อเทียบกับระบบ control แล้วนั้น ไม่สามารถระบุได้ว่า ในระบบเหล่านี้มีสาร SMBS หรือไม่ ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมการเคมี ไม่สามารถอธิบายได้ เนื่องจากผลการทดลองควรจะมีการเปลี่ยนแปลงของสีสารละลายของอนุภาค GNR@Ag ดังนั้นจึงระบบที่ใช้  $\text{HCl}$  จึงเป็นระบบที่มีความยุ่งยากและซับซ้อน ทั้งนี้ถ้าศึกษาสมการที่เกี่ยวข้องทั้งหมด จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่า  $\text{FeSO}_4$  ที่ทำปฏิกิริยาในระบบสามารถเกิดผลิตภัณฑ์  $\text{FeSO}_3$  ที่ทำหน้าที่เป็น oxidizing agent ได้เช่นกัน ดังนั้นระบบที่ใช้  $\text{FeSO}_4$  เพียงตัวเดียว จึงถูกพิจารณาในการศึกษาต่อไป โดยศึกษาความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  ที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ระบบมีการตอบสนองต่อสาร SMBS ได้รวดเร็วมากกว่า 15 นาที

ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา

Sample Vol ( $\mu\text{L}$ )	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
DI water	220	460	230	470	430	190
SMBS (5 mM)	240	-	240	-	-	240
HCl (100 mM)	-	-	30	30	30	30
$\text{FeSO}_4$ (5 mM)	40	40	-	-	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000	1000	1000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

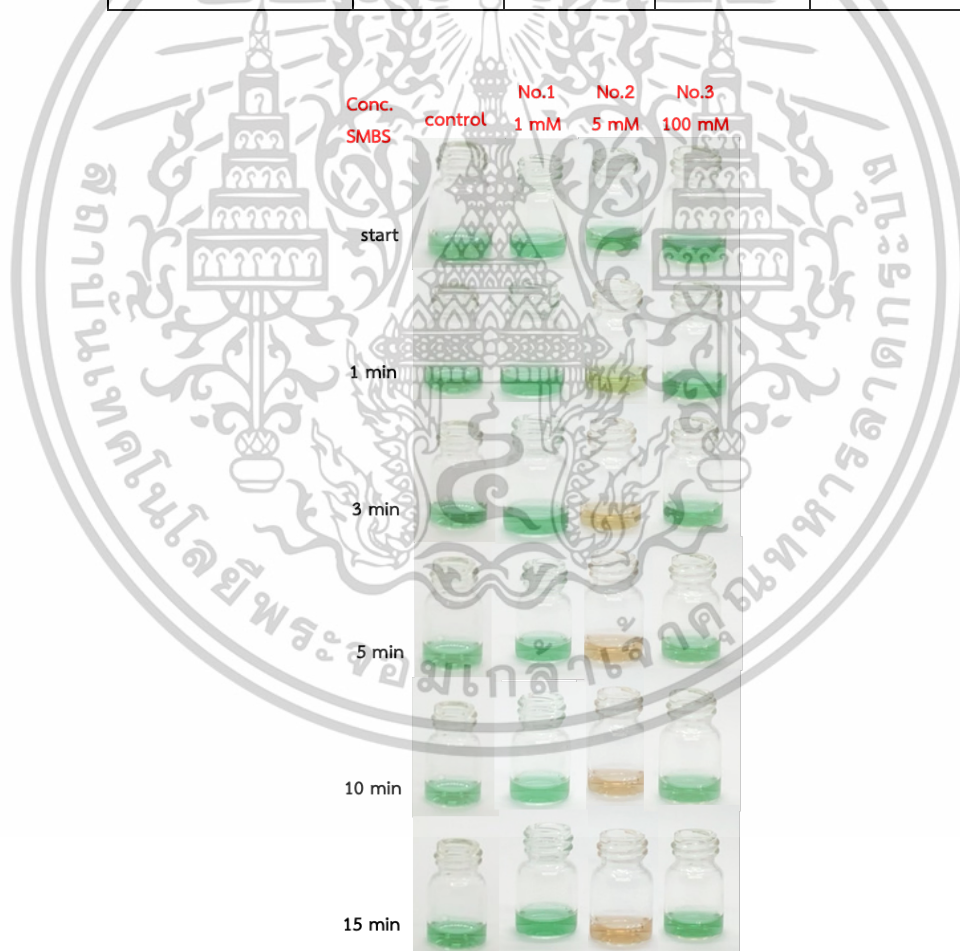


รูปที่ 4.5 รูปถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SBMS 5 mM โดยใช้ปริมาณ  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{HCl}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณต่างๆ ภายในเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา

Sample Vol ( $\mu\text{L}$ )	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	430	190	190	190
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
HCl (100 mM)	30	30	30	30
FeSO <sub>4</sub> (5 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000



รูปที่ 4.6 รูปถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SBMS 1 5 100 mM โดยใช้ปริมาณ FeSO<sub>4</sub> และ HCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายในเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3.1 การศึกษาความเข้มข้นของ $\text{FeSO}_4$ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน

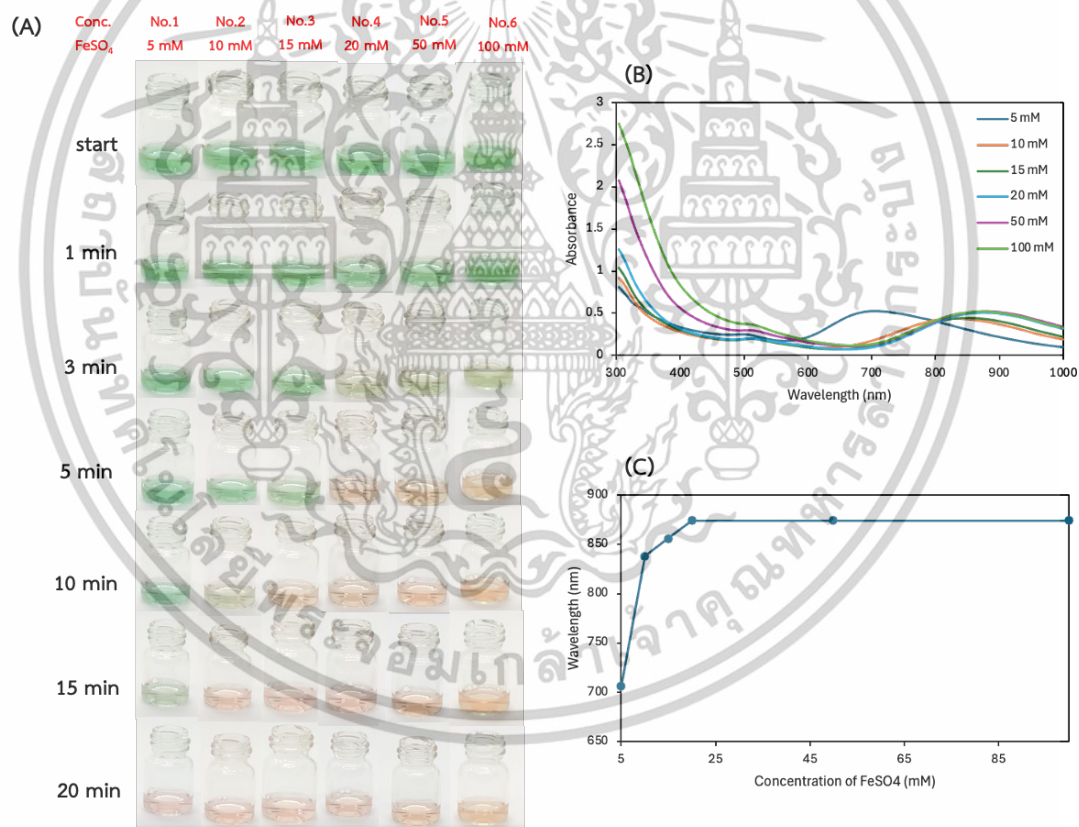
จากตารางที่ 4.1 เห็นได้ว่าปริมาณของ  $\text{FeSO}_4$  ที่ใช้ทดสอบคือ 40  $\mu\text{L}$  เข้มข้น 5 mM โดยการศึกษาคความเข้มข้นที่เหมาะสมนี้จะกำหนดความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  อยู่ที่ 5 10 15 20 50 และ 100 mM และใช้ SMBS ที่ 5 mM ปริมาณ 240  $\mu\text{L}$  และสารอื่นๆ ดังตารางที่ 4.2

จากรูปที่ 4.7(A) เห็นได้ว่า ที่เวลา 3 นาทีสีของอนุภาคในตัวอย่างที 3 4 และ 5 มีการเปลี่ยนแปลงจากสีเขียวอ่อนได้เร็วที่สุดซึ่งประกอบด้วย  $\text{FeSO}_4$  ความเข้มข้น 20 50 และ 100 mM ในขณะที่ระบบอื่นๆ ยังคงเป็นสีเขียวเข้ม ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมตอนเริ่มต้น เวลาที่ 5 นาทีสีของอนุภาคในตัวอย่างที 3 4 และ 5 สีของอนุภาคเปลี่ยนไปเป็นสีส้ม และเมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที สีของอนุภาคในทุกะบบจะเปลี่ยนไปเป็นสีส้มอมชมพู ยกเว้นตัวอย่างแรกสีของอนุภาคยังคงเป็นสีเขียวอ่อน ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ UV-Spectra ดังรูปที่ 4.7(B-C) ว่า wavelength ที่ตัวอย่างที 3 4 และ 5 มีค่ามากที่สุดที่ 876 nm และไม่มี peak ที่อยู่ในช่วง 300-400 nm ยืนยันได้ว่า oxidizing agent ที่เติมลงไป oxidize ชั้นเงินบนอนุภาค GNR ไปจนหมด เหลือเพียงแต่อนุภาค GNR [18] และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างแรกที่ใช้  $\text{FeSO}_4$  5 mM เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าระบบที่มีความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  สูงขึ้นจะให้การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR ได้รวดเร็วกว่าการใช้  $\text{FeSO}_4$  ที่ความเข้มข้นต่ำภายในเวลา 5 นาที

เมื่อพิจารณาในเชิงจำนวนโมลของสารในระบบนั้นคือ SMBS  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{FeSO}_3$  ที่ส่งผลต่อการ oxidize ชั้นเคลือบเงิน ดังรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น  $\text{FeSO}_4$  50 และ 100 mM ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถเกิด  $\text{FeSO}_3$  เป็นจำนวนโมลที่มากที่สุด นั่นคือ 1.2 โมล อนุมานได้ว่าสามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้มากที่สุด ในขณะที่เดียวกันเมื่อพิจารณาร่วมกับรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า ความเข้มข้น  $\text{FeSO}_4$  ที่ 20 mM สามารถเกิด  $\text{FeSO}_3$  ได้น้อยกว่า นั่นคือ 0.8 โมล แต่สามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้เทียบเท่ากับความเข้มข้น  $\text{FeSO}_4$  ที่ 50 และ 100 mM เนื่องจากจำนวนโมลของ  $\text{FeSO}_3$  ที่เกิดขึ้นมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  ที่นำไปศึกษาต่อเพื่อทดสอบกับสาร SMBS นั่นคือ 20 50 และ 100 mM

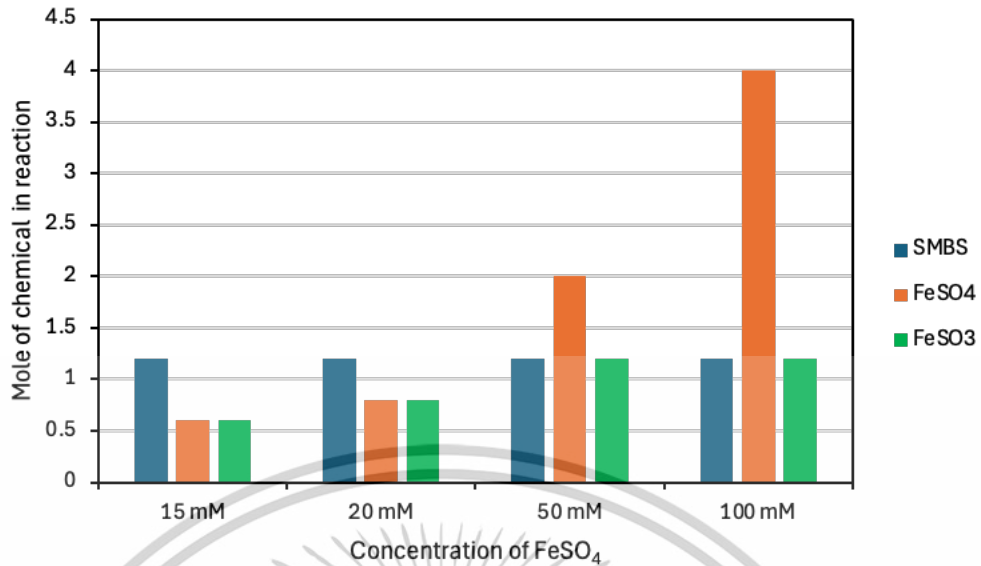
ตารางที่ 4.3 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา

Sample Vol ( $\mu\text{L}$ )	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
DI water	220	220	220	220	220	220
SMBS (5 mM)	240	240	240	240	240	240
FeSO <sub>4</sub>	40 (5 mM)	40 (10 mM)	40 (15 mM)	40 (20 mM)	40 (50 mM)	40 (100 mM)
GNR@Ag	500	500	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000	1000	1000



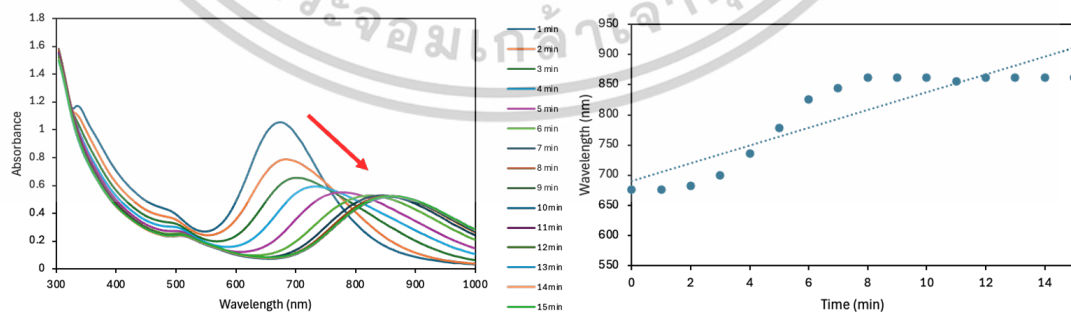
รูปที่ 4.7 (A) รูปแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SMBS เข้มข้น 5 mM โดยใช้ FeSO<sub>4</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายในเวลา 15 นาที (B) กราฟ UV-Spectra ของความเข้มข้น FeSO<sub>4</sub> ที่ต่างกัน ณ เวลาที่ 15 นาที (C) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้น FeSO<sub>4</sub> ที่เปลี่ยนแปลงไปภายใน 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ความเข้มข้นของ FeSO<sub>4</sub> ที่ใช้และจำนวนโมลของสารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ

จากรูปที่ 4.7(A) จะเห็นได้ว่า สีสารละลายของอนุภาค GNR@Ag ทุกระบบเปลี่ยนเป็นสีชมพู ออกเหลืองส้มทุกระบบ รวมไปถึงระบบที่ต้องการจะศึกษาต่ออันนั้นคือ 20 50 และ 100 mM ของ FeSO<sub>4</sub> ไม่มีการเปลี่ยนแปลงตั้งแต่วันที่ 5 ดังนั้น จึงเลือกวัด UV-spectra ที่เวลา 15 นาที เนื่องจากอนุภาคถูก oxidize ขึ้นเงินจนหมด ในระบบจะเหลือเพียงอนุภาค GNR แสดงให้เห็นเป็นสีชมพู อีกทั้งเมื่อนำไปศึกษาต่อสำหรับ SMBS ที่มีความเข้มข้นหลากหลายมากขึ้นจะทำให้เห็นสีของการเปลี่ยนแปลงได้กว้างมากขึ้น ดังรูปที่ 4.9 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลง wavelength ในทุกนาทีของระบบที่ใช้ความเข้มข้น SMBS 5 mM และ FeSO<sub>4</sub> 50 mM จะเห็นได้ว่าเมื่อวันที่ 8 เป็นต้นไป ค่า wavelength มีค่าคงที่ และ shift ไปทาง red shift รวมไปถึงไม่มีฟีดของชั้นเคลือบเงิน ดังนั้นจึงอนุมานได้ว่าเหลือเพียงอนุภาค GNR ในระบบ



รูปที่ 4.9 (A) กราฟ UV-Spectra ของอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา 15 นาที ที่ความเข้มข้น SMBS 5 mM (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength ที่ฟีด longitudinal และเวลาของระบบที่ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนต์และ SMBS เข้มข้น 5 mM ที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4 การศึกษาการใช้อนุภาค GNR@Ag ในการทดสอบกับ SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ พร้อมตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน

SMBS ที่ใช้ในการศึกษามีความเข้มข้นดังนี้ 1 5 และ 100 mM และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{FeSO}_4$  ที่ใช้ศึกษามีดังนี้ 20 50 และ 100 mM และสารอื่นๆ ดังตารางที่ 4.3 4.4 และ 4.5

ตารางที่ 4.4 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  20 mM

Sample Vol ( $\mu\text{L}$ )	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	460	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
$\text{FeSO}_4$ (20 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000

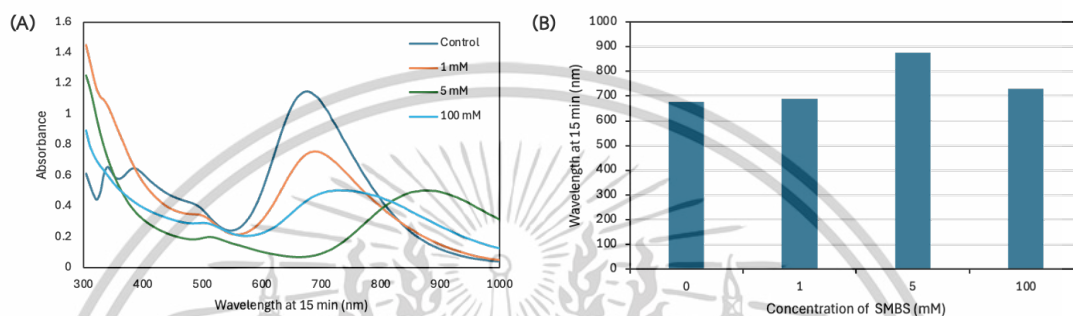
จากรูปที่ 4.10(A) กราฟ UV-Spectra ที่เวลา 15 นาที จะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจาก wavelength เกิดการ shift ไปทาง red shift อีกทั้งไม่มีพีกของเงินที่ 300-400 nm ยืนยันได้ว่าอนุภาคที่เหลืออยู่เป็นอนุภาคของ GNR ในขณะที่ความเข้มข้น 1 mM เกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุด นั่นคือการที่ wavelength ไม่ได้ shift ไปจากระบบ control อย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้งยังคงเห็นพีกของชั้นเงินอยู่ อนุมาณได้ว่าสีของสารละลายยังคงเป็นสีเขียวแต่อ่อนลงเท่านั้น เนื่องจากค่า absorbance ลดลง และที่ 100 mM ของ SMBS ไม่มี peak ของชั้นเงินเช่นกัน และค่า wavelength สุดท้ายยังคงมีค่าประมาณ 700 nm อนุมาณได้ว่าอนุภาคที่เหลืออยู่อาจจะมีอนุภาค GNR ที่มีขนาดแตกต่างกันกับระบบของ 5 mM ของ SMBS และในระบบ control ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เมื่อครบเวลา 15 นาที จึงยืนยันได้ว่าชั้นของเงินบน GNR ในระบบ control และ 1 mM ของ SMBS ยังคงอยู่ในระบบที่ความเข้มข้น 20 mM ของ  $\text{FeSO}_4$

เมื่อพิจารณาในเชิงจำนวนโมลของสารในระบบนั้นคือ SMBS  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{FeSO}_3$  ที่ส่งผลต่อการ oxidize ชั้นเคลือบเงิน ดังรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของ SMBS 1 5 และ 100 mM ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถเกิด  $\text{FeSO}_3$  เป็นจำนวนโมล นั่นคือ 0.24 0.8 และ 0.8 โมล ตามลำดับ ในขณะที่จำนวนโมล  $\text{FeSO}_3$  ของ SMBS 5 และ 100 mM มีจำนวนเท่ากัน เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS เกิดการ shift ของ wavelength ไปทาง red shift มากที่สุดในขณะที่ความเข้มข้นของ 100 mM ของ SMBS ที่เกิดการ shift ไปทาง red shift เช่นเดียวกันแต่

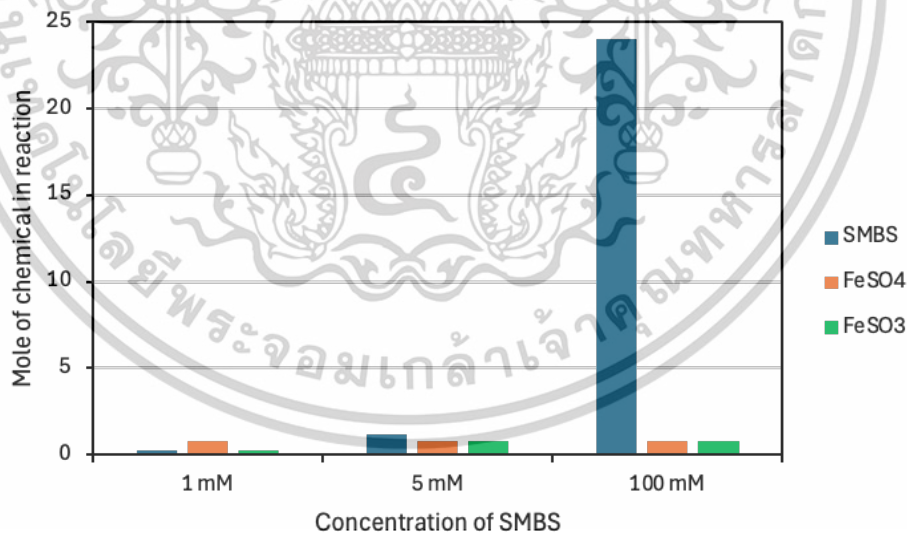
wavelength มีค่าน้อยกว่า wavelength ของ 5 mM SMBS ดังรูปที่ 4.10 เนื่องมาจากในระบบของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ดูแลเนื้อหาเบี่ยงประเด็นเนื้อหาการตีความ ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SMBS ที่ 100 mM มีจำนวนโมลของ SMBS เหลือจำนวนมาก ทำให้ SMBS ที่มีคุณสมบัติ reducing agent ไปรบกวนการ oxidize ชั้นเคลือบเงินของ  $\text{FeSO}_3$  จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงของ wavelength ได้ช้า ทำให้ความเข้มข้นของ SMBS ที่ 5 mM เกิดการเปลี่ยนแปลงได้เร็วที่สุด เนื่องจาก มีจำนวนโมลของ SMBS  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{FeSO}_3$  ที่เป็นตัว oxidizing agent ในการทำปฏิกิริยาในปริมาณที่เท่าๆกัน สอดคล้องกับกราฟ UV-Spectra ที่ wavelength shift ไปทาง red shift มากขึ้นอนุมานได้ว่าสามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้มากที่สุด



รูปที่ 4.10 (A) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆที่ เวลา 15 นาที (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ใช้และจำนวนโมลของสารเคมี ในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ  $\text{FeSO}_4$  20 mM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

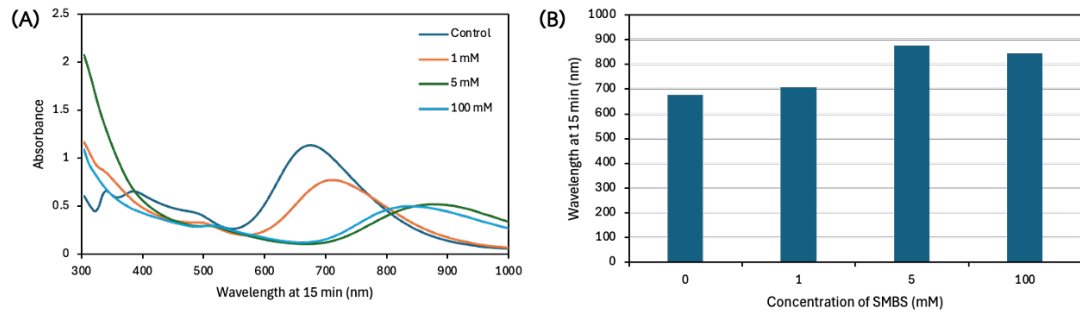
ตารางที่ 4.5 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ FeSO<sub>4</sub> 50 mM

Sample Vol (μL)	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	460	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
FeSO <sub>4</sub> (50 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000

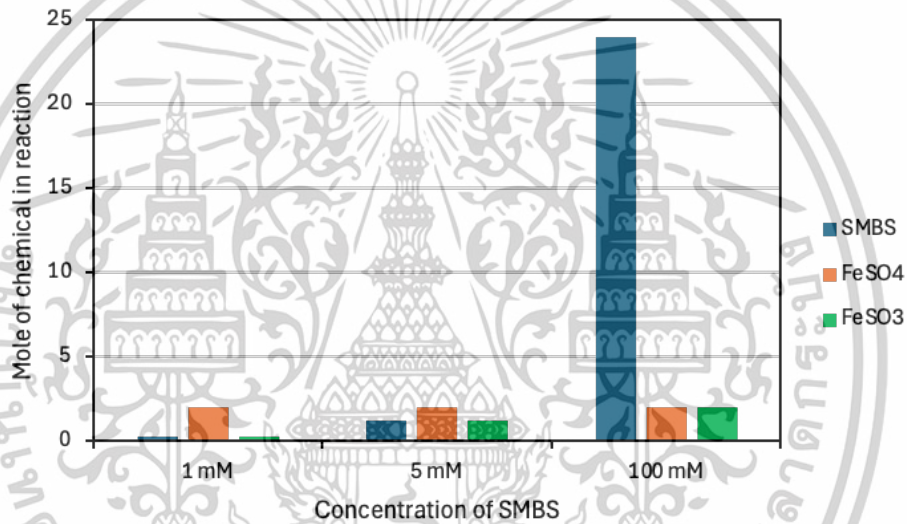
จากรูปที่ 4.12(A) กราฟ UV-Spectra ที่เวลา 15 นาทีจะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS ซึ่งให้ผลคล้ายกับระบบที่ใช้ความเข้มข้น 20 mM FeSO<sub>4</sub> นั่นคือ ค่า wavelength เปลี่ยนแปลงไปมากที่สุดที่ 800-900 nm อีกทั้งไม่มีพีคของเงินที่ 300-400 nm อนุมานได้ว่าเหลือเพียงแต่อนุภาคของ GNR ในขณะ 100 mM ของ SMBS เกิดการเปลี่ยนแปลง wavelength ภายใน 15 นาทีที่อยู่ในช่วงเดียวกันกับระบบ 5 mM ของ SMBS นั่นคือ 800-900 nm ซึ่งใกล้เคียงกว่ากว่าระบบที่ใช้ความเข้มข้น 20 mM FeSO<sub>4</sub> ในขณะที่ 1 mM SMBS เกิดการเปลี่ยนแปลงไปทาง red shift เพียงน้อย ถ้าเทียบกับระบบ control เกิด peak ของชั้นเงินทำให้สีของสารละลายยังคงเป็นสีเขียวเพราะชั้นเงินยังถูก oxidize ออกไม่หมด เมื่อเทียบกับระบบ FeSO<sub>4</sub> 20 mM ในระบบ FeSO<sub>4</sub> 50 mM มีการเปลี่ยนแปลง wavelength ที่ shift ไปทาง red shift ไปมากกว่าเดิมอย่างเป็นนัยสำคัญ

เมื่อพิจารณาในเชิงจำนวนโมลของสารในระบบนั้นคือ SMBS FeSO<sub>4</sub> และ FeSO<sub>3</sub> ที่ส่งผลต่อการ oxidize ชั้นเคลือบเงิน ดังรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของ SMBS 100 mM ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถเกิด FeSO<sub>3</sub> เป็นจำนวนโมลที่มากที่สุด นั่นคือ 2 โมล เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS ที่เกิด FeSO<sub>3</sub> จำนวนโมล 1.2 โมล wavelength shift ไปทาง red shift มากที่สุดและแตกต่างจากความเข้มข้น 100 mM ของ SMBS เพียงเล็กน้อยเนื่องมาจากในระบบของ SMBS ที่ 100 mM มีจำนวนโมลของ SMBS เหลือจำนวนมาก ทำให้ SMBS ที่มีคุณสมบัติ reducing agent [22] ไปรบกวนการ oxidize ชั้นเคลือบเงินของ FeSO<sub>3</sub> จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงของ wavelength ได้ช้ากว่าเล็กน้อย อีกทั้งการที่ wavelength แตกต่างกันเพียงน้อย เนื่องมาจากจำนวนโมลในระบบของความเข้มข้น 100 mM ของ SMBS มีจำนวนมากกว่าหนึ่งเท่าของความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS จึงทำให้เห็นว่า wavelength แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สอดคล้องกับกราฟ UV-Spectra ที่ wavelength shift ไปทาง red shift มากขึ้นอนุมานได้ว่าสามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้มากที่สุด นั่นคือ 5 และ 100 mM ของ SMBS ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 (A) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆที่ เวลา 15 นาที (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ใช้และจำนวนโมลของสารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ FeSO<sub>4</sub> 50 mM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

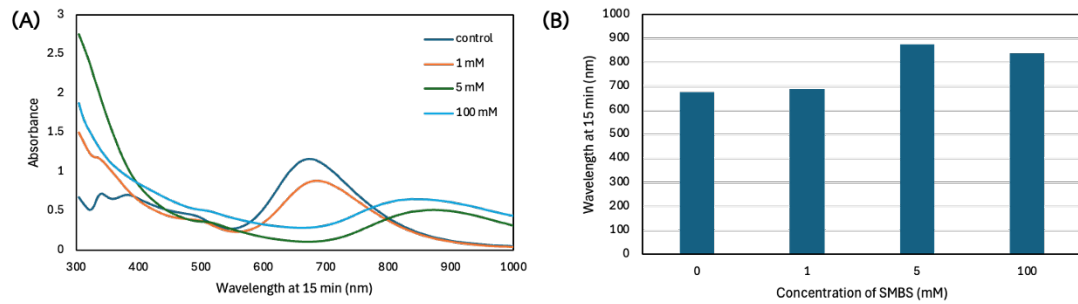
ตารางที่ 4.6 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  100 mM

Vol ( $\mu\text{L}$ ) \ Sample	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	460	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
$\text{FeSO}_4$ (100 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000

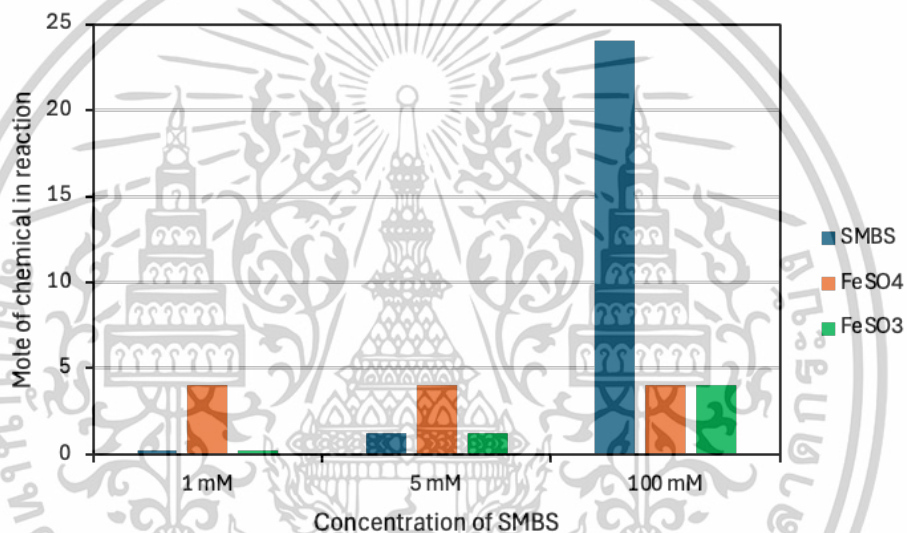
จากรูปที่ 4.14(A) กราฟ UV-Spectra จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS ให้ผลคล้ายกับระบบที่ใช้ความเข้มข้น 20 และ 50 mM  $\text{FeSO}_4$  ในขณะที่ 100 mM ของ SMBS เกิดการเปลี่ยนแปลงของ wavelength ใกล้เคียงกับระบบ 5 mM ของ SMBS ในขณะที่ 1 mM SMBS เกิดการเปลี่ยนแปลง wavelength น้อยมากคล้ายกับระบบของ 20 mM  $\text{FeSO}_4$  เมื่อเทียบกับระบบ control อีกทั้งยังแสดงให้เห็น peak ของชั้นเงินที่ 300-400 nm อนุมานได้ว่าสีสารละลายของอนุภาคนั้นยังคงเป็นสีเขียว

เมื่อพิจารณาในเชิงจำนวนโมลของสารในระบบนั้นคือ SMBS  $\text{FeSO}_4$  และ  $\text{FeSO}_3$  ที่ส่งผลต่อการ oxidize ชั้นเคลือบเงิน ดังรูปที่ 4.15 ผลลัพธ์ใกล้เคียงกับระบบที่ใช้ความเข้มข้น 50 mM ของ  $\text{FeSO}_4$  นั่นคือความเข้มข้นของ SMBS 100 mM ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถเกิด  $\text{FeSO}_3$  เป็นจำนวนโมลที่มากที่สุด นั่นคือ 4 โมล เมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที ความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS ที่เกิด  $\text{FeSO}_3$  จำนวนโมล 1.2 โมล wavelength shift ไปทาง red shift มากที่สุดและแตกต่างจากความเข้มข้น 100 mM ของ SMBS เพียงเล็กน้อยเนื่องจากในระบบของ SMBS ที่ 100 mM มีจำนวนโมลของ SMBS เหลือจำนวนมาก ทำให้ SMBS ที่มีคุณสมบัติ reducing agent [22] ไปรบกวนการ oxidize ชั้นเคลือบเงินของ  $\text{FeSO}_3$  จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงของ wavelength ได้ช้ากว่าเล็กน้อย อีกทั้งการที่ wavelength แตกต่างกันเพียงน้อย เนื่องจากจำนวนโมลในระบบของความเข้มข้น 100 mM ของ SMBS มีจำนวนมากกว่า 3-4 เท่าของความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS จึงทำให้เห็นว่า wavelength แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สอดคล้องกับกราฟ UV-Spectra ที่ wavelength shift ไปทาง red shift มากขึ้นอนุมานได้ว่าสามารถ oxidize ชั้นเคลือบเงินได้มากที่สุด นั่นคือ 5 และ 100 mM ของ SMBS ตามลำดับ ใกล้เคียงกับระบบ 50 mM ของ  $\text{FeSO}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 (A) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆที่ เวลา 15 นาที (B) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ใช้และจำนวนโมลของสารเคมีในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ FeSO<sub>4</sub> 100 mM

จากการศึกษาความเข้มข้นของ FeSO<sub>4</sub> เห็นได้ว่าภายในเวลา 15 นาที ที่ความเข้มข้น 50 mM และ 100 mM ใช้เวลาในการเปลี่ยนแปลง wavelength ที่ shift ไปทาง red shift ได้น้อยที่สุดในทุกความเข้มข้นของ SMBS เมื่อเปรียบเทียบกับระบบ 20 และ 100 mM กล่าวคือ ในระบบ 20 mM ของ FeSO<sub>4</sub> จากกราฟ UV-Spectra wavelength เกิดการ shift ไปทาง red shift ได้น้อยที่สุดเนื่องจาก FeSO<sub>3</sub> ที่ทำหน้าที่เป็นตัว oxidizing agent เกิดขึ้นน้อย มีจำนวนโมลในระบบน้อยมาก จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ในขณะที่ระบบของ 100 mM ของ FeSO<sub>4</sub> การ shift ของ wavelength ที่ไปทาง red shift เทียบเท่ากับระบบ 50 mM ของ FeSO<sub>4</sub> นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นขึ้น 2 เท่าจากเดิม 50 mM ไปเป็น 100 mM ให้ผลที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงเลือกความเข้มข้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ  $\text{FeSO}_4$  ที่เหมาะสมในระบบนี้คือ 50 mM จึงมีการทดสอบในระบบที่มีความเข้มข้นของ SMBS ที่หลากหลายมากขึ้น

ความเข้มข้นของ SMBS ที่ใช้ศึกษาเพิ่มเติม มีดังนี้ 1 mM 5 mM 10 mM 50 mM และ 100 mM พร้อมทั้งใช้ 50 mM ของ  $\text{FeSO}_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและสารอื่นอื่นๆ ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยา

Vol ( $\mu\text{L}$ ) \ Sample	Control	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
DI water	460	220	220	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (10 mM)	240 (50 mM)	240 (100 mM)
$\text{FeSO}_4$ (50 mM)	40	40	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000	1000	1000

จากรูปที่ 4.16(A) ที่ความเข้มข้น 5 mM ของ SMBS สีของสารละลาย GNR@Ag มีการเปลี่ยนแปลงภายใน 5 นาที โดยจะเปลี่ยนจากสีเขียว เป็นสีเขียวอ่อนนาที่ที่ 3 และเปลี่ยนเป็นสีชมพู เมื่อนาทีที่ 5 ซึ่งถือว่าการเปลี่ยนแปลงที่รวดเร็วที่สุดในระบบ เนื่องจากโมลของ  $\text{FeSO}_4$  และ SMBS ทำปฏิกิริยากันพอดี ไม่มีโมลของ SMBS เหลืออยู่จึงทำให้เกิด  $\text{FeSO}_3$  ได้เต็มประสิทธิภาพ และความเข้มข้น 10 mM ของ SMBS มีจำนวนโมลเหลือในระบบเพียงน้อยจึงทำให้ระบบเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag ได้ช้ากว่าเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.17 ในขณะที่ความเข้มข้น 1 mM ของ SMBS เริ่มเปลี่ยนเป็นสีเขียวอ่อนที่เวลา 5 นาที เนื่องจากความเข้มข้นของ SMBS ต่ำมาก ดังนั้นการทำปฏิกิริยากับ  $\text{FeSO}_4$  เพื่อทำให้เกิด  $\text{FeSO}_3$  ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถ oxidize ชั้นเงินบนอนุภาคจึงเกิดขึ้นน้อย สอดคล้องกับรูปที่ 4.16 ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีได้ช้ากว่า 5 mM ในขณะที่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นเป็น 50 และ 100 mM สีของสารละลาย GNR@Ag เริ่มเปลี่ยนเป็นจากสีเขียว เป็นเขียวอ่อนและสีสุดท้ายเป็นสีชมพู โดยที่เมื่อมีความเข้มข้นของ SMBS สูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงเป็นสีชมพูใช้เวลานานขึ้น สอดคล้องกับจำนวนโมลที่เกิดขึ้นในระบบของการทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีปริมาณ SMBS เหลืออยู่ในระบบมากขึ้น SMBS มีคุณสมบัติเป็น reducing agent [22] จึงรบกวนการเกิดปฏิกิริยา oxidation ของชั้นเคลือบเงินในระบบ ดังรูปที่ 4.17 โดยทุกระบบเปลี่ยนเป็นสีชมพูทั้งหมดเมื่อเวลา 15 นาที สอดคล้องกับผลกราฟ UV-Vis Spectra ที่เวลา 15

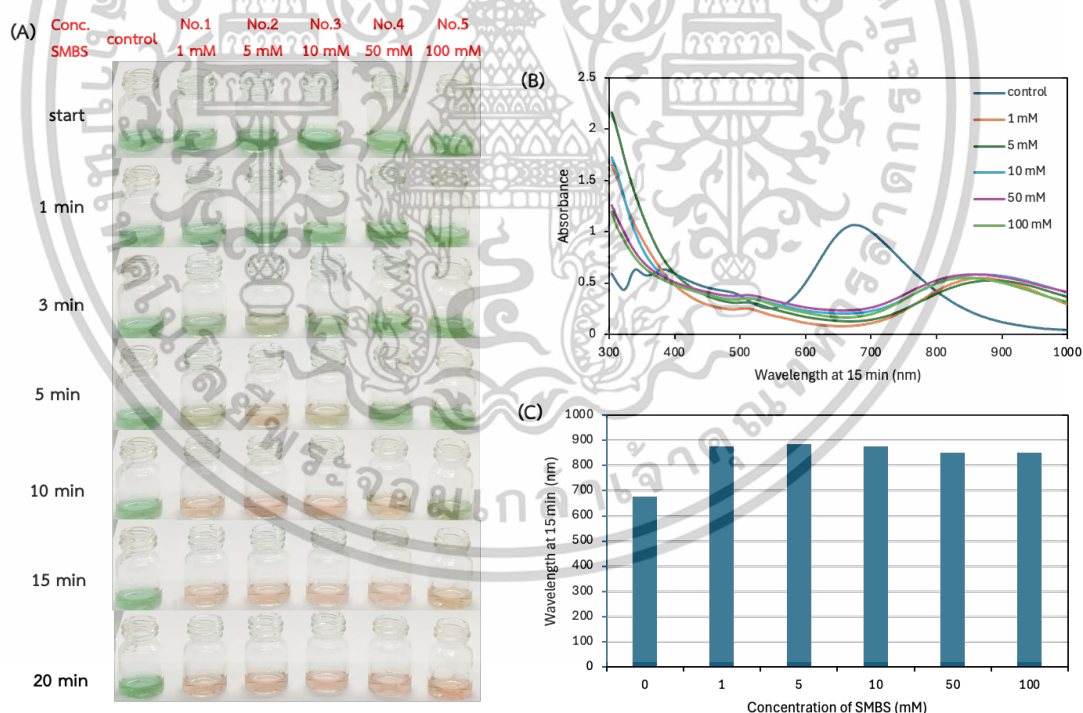
นาที wavelength ของทุกระบบ shift ไปทาง red shift ที่มีค่า wavelength ใกล้เคียงกัน 850-886

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

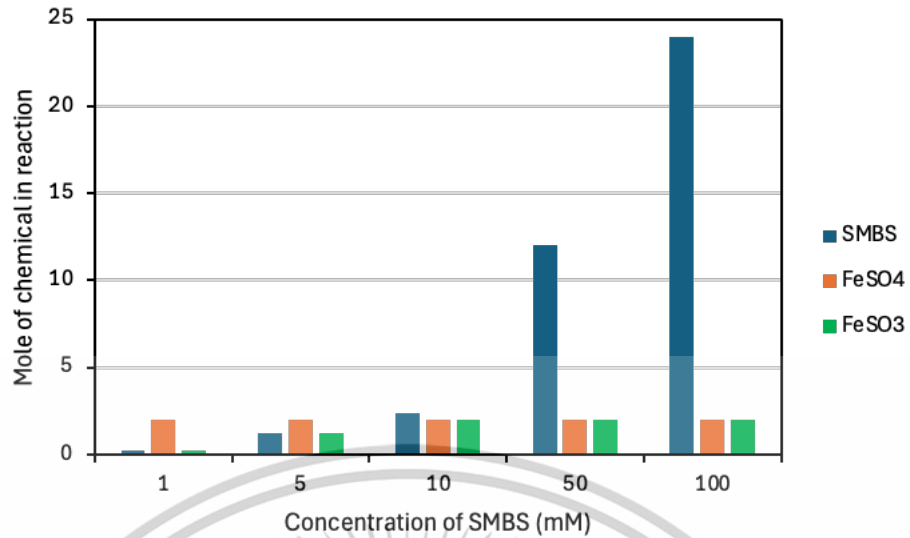
nm แสดงว่าอนุภาคของทุกระบบ ชั้นเงินได้ถูก oxidize ไปจนหมดและค่า wavelength ที่เพิ่มมากขึ้นนี้อุณหภูมิได้ว่าเหลือเพียงอนุภาค GNR [18]

จากรูปที่ 4.16(A) จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของสีสารละลายอนุภาค GNR@Ag ไม่สามารถเปลี่ยนในรูปแบบของการบ่งบอกว่าในระบบนี้มีสาร SMBS มากหรือน้อย บอกได้เพียงแต่ในระบบนี้มีสาร SMBS หรือไม่ โดยต้องเวลาประมาณ 10-15 นาที เพื่อที่จะสังเกตเห็นถึงการเปลี่ยนแปลง ถ้าในระบบมีสาร SMBS อนุภาค GNR@Ag จากเดิมที่มีสีเขียวเปลี่ยนแปลงเป็นสีชมพูที่เกิดจากการ oxidize ของชั้นเคลือบเงินจนหมด จากที่กล่าวมาข้างต้นเป็นผลมาจากการทำปฏิกิริยากันในระบบ ทำให้เกิดปริมาณจำนวนโมลของ  $\text{FeSO}_3$  ที่เป็นผลิตภัณฑ์ตัวสำคัญในการ oxidize ชั้นของเงิน ซึ่งในระบบควรจะต้องไม่มีโมลของ SMBS เหลืออยู่ จึงจะเกิดปฏิกิริยา oxidation ได้ดีเนื่องจาก SMBS ทำปฏิกิริยากับ  $\text{FeSO}_4$  โดยสมบูรณ์ จึงทำให้ oxidize ชั้นเงินด้วยความรวดเร็ว เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย GNR@Ag ได้ชัดเจน ในขณะเดียวกัน ถ้าระบบมีจำนวนโมลของ SMBS เหลือจากการทำปฏิกิริยามาก จะทำให้ SMBS ที่มีคุณสมบัติเป็น reducing agent ส่งผลต่อการ oxidize ชั้นเคลือบเงินของ  $\text{FeSO}_3$  ทำให้หน่วงเวลาการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอนุภาค GNR@Ag สอดคล้องกับรูปที่ 4.17



**รูปที่ 4.16** (A) การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยา SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใน 20 นาที (B) กราฟ UV-Spectra ของ SMBS ความเข้มข้นต่างๆ ที่เวลา 15 นาที (C) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง wavelength และความเข้มข้นต่างๆ ของ SMBS ที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ SMBS ไซ้และจำนวนโมลของสารเคมี  
ในการทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ FeSO<sub>4</sub> 50 mM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาค GNR และ GNR@Ag มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ยาว  $49.0 \pm 2.7$  nm กว้าง  $10.54 \pm 0.49$  nm โดยคิดเป็น aspect ratio มีค่าเท่ากับ 4.65 ชั้นเงินหนาโดยเฉลี่ยอยู่ที่  $2.2 \pm 0.32$  nm สารละลาย GNR เปลี่ยนสีแดงก่ำเป็นสีเขียวหลังเคลือบด้วยเงิน เมื่ออนุภาคมีความกว้างและยาวมากขึ้น พีกของ LSPR จะ shift ไปทาง blue shift ความยาวคลื่นน้อย นั่นคือ 658 nm เมื่อนำมาทดสอบกับสาร SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆและตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตัน  $\text{FeSO}_4$  และ HCl โดยอาศัยหลักการเสมือนเฟนตัน นั่นคือ ใช้ oxidizing agent ในการ oxidize อนุภาคส่งผลให้อนุภาคมีขนาดที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอนุภาค พบว่าอนุภาค GNR@Ag ไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อทำปฏิกิริยากับ SMBS เพียงอย่างเดียวเนื่องจาก SMBS มีคุณสมบัติเป็น reducing agent จึงมีการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเฟนตันเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง  $\text{FeSO}_4$  และ HCl ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่ซับซ้อน ซึ่งไม่เหมาะในการนำมาศึกษาต่อ แต่เมื่อนำ  $\text{FeSO}_4$  ทำปฏิกิริยากับ SMBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวจะเกิดสาร  $\text{FeSO}_3$  ที่เป็นตัว oxidize อนุภาค GNR@Ag โดยความเข้มข้นของ  $\text{FeSO}_4$  ที่เหมาะสมคือ 50 mM ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาค ส่งผลให้สารละลายของ GNR@Ag เปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีชมพูภายในเวลา 15 นาที จากการวิเคราะห์ UV-Vis Spectra พบว่าชั้นของเงินที่เคลือบถูก oxidize ไปจนหมดเหลือเพียงแต่อนุภาค GNR และความเข้มข้นของ SMBS ที่ตรวจหาได้ต่ำที่สุดคือ 1 mM หรือ 190.1 ppm ซึ่งสูงกว่าชุดตรวจโดยทั่วไปและต่ำกว่าหมวดอาหารบางประเภทที่สำนักงานองค์อาหารและยากำหนดไว้ เช่น แป้ง เครื่องปรุงรส ไวน์และผลไม้บางชนิด ในขณะที่เดียวกันอนุภาคนี้อาจไม่สามารถบอกปริมาณความเข้มข้นของสาร SMBS ภายในระบบ ณ เวลาใดเวลาหนึ่งได้ บอกได้เพียงว่าระบบนี้มีสาร SMBS หรือไม่ เนื่องจากจำนวนโมลในการทำปฏิกิริยาในระบบไม่เท่ากัน ในระบบที่มี SMBS เหลือจากการทำปฏิกิริยาอยู่มาก จะใช้เวลาในการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายนานกว่าระบบที่ไม่มี SMBS เหลือในระบบ จึงไม่สามารถแยกสีได้ที่เวลาต่ำกว่า 10 นาทีได้ แต่สามารถเปลี่ยนเป็นสีเดียวกันที่ชัดเจนเพื่อยืนยันการมีสาร SMBS อยู่ในระบบได้ที่เวลา 15 นาที ดังนั้นอนุภาค GNR@Ag มีความน่าสนใจที่นำมาเป็นเซนเซอร์เพื่อตรวจหา SMBS โดยอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงสีที่สามารถวิเคราะห์ผลได้ด้วยตาเปล่าและใช้เวลารวดเร็วในการตรวจสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทดสอบกับสารตัวอย่างจริง เพื่อพัฒนาระบบให้รองรับกับการนำไปใช้เนื่องจากงานวิจัยนี้ผสม SMBS ลงไป oxidizing agent ก่อนจะนำไปผสมกับอนุภาค GNR@Ag ทำให้ลำดับการใส่สารเคมีต่างๆ ลงในระบบที่ทดสอบกับสารตัวอย่างจริงอาจจะไม่เหมือนในการทดลอง
2. ควรทดลองทำในรูปแบบของชุดทดสอบเพื่อความสะดวกและสะดวกต่อการใช้งาน
3. ควรพัฒนาในเชิงการแยกสีตามความเข้มข้นของสาร SMBS ที่มีอยู่ในระบบ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Alimohammadi, M. Moosavy, M.A. Doustvandi, B. Baradaran, M. Amini, A. Mokhtarzadeh, M. Guardia. "Sodium Metabisulfite as a Cytotoxic Food Additive Induces Apoptosis in HFFF2 Cells." **Food Chemistry**, vol 358, 2021. pp. 129910-129917.
- [2] L. Mandrile, I. Cagnasso, L. Berta, A.M. Giovannozzi, M. Petrozziello, F. Pellegrino, A. Asproudi, F. Durbiano. "Direct Quantification of Sulfur Dioxide in Wine by Surface Enhanced Raman Spectroscopy." **Food Chemistry**, vol. 326, 2020. pp. 127009-127016.
- [3] S. S.M. Hassan, M. S.A. Hamza, A. H.K. Mohamed. "A Novel Spectrophotometric Method for Batch and Flow Injection Determination of Sulfite in Beverages." **Analytica Chimica Acta**, vol. 570, 2006. pp. 232-239.
- [4] K. Mohpraman, J. Siriphanich. "Safe Use of Sodium Metabisulfite in Young Coconut." **Postharvest Biology and Technology**, vol. 65, 2012. pp. 76-78.
- [5] C. Krongchai, J. Jakmune, S. Kittiwachana. "Develop of Colorimetric Sensor Array for Instant Determination of Sodium Metabisulfite in Dried Longan." **Food Analytical Methods**, 2020. pp. 1-9.
- [6] สำนักงานกรรมการอาหารและยา., "วัตถุเจือปนอาหารกลุ่มซัลไฟต์." [Online]. Available : <https://shorturl.at/jEATg>.
- [7] Y. Li, M. Zhao. "Simple Methods for Rapid Determination of Sulfite in Food Products." **Food Control**, vol. 17, 2006. pp. 975-980.
- [8] J. Cao, T. Sun, K. Grattan. "Gold Nanorod-Based Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors: A review." **Sensors and Actuators B**, vol. 195, 2014. pp. 332-351.
- [9] U. Boonyuen, A. Praoparothai, K. Chamchoy, T. Swangsri, C. Warakulwit, T. Suteewong. "Controlled Reversible Assembly of Gold Nanoparticles as a New Colorimetric and Sensitive Detection of Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase Deficiency." **Analytica Chimica Acta**, vol. 1122, 2020. pp. 61-69.
- [10] T. Lin, M. Zhang, F. Xu, X. Wang, Z. Xu, L. Guo, "Colorimetric Detection of Benzoyl Peroxide Based on the Etching of Silver Nanoshells of Au@Ag nanorods." **Sensor and Actuators B**, vol. 261, 2018. Ppp. 379-384.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] K. Kermanshahian, A. Yadegar, H. Ghourchian. “Gold Nanorods Etching as a Powerful Signaling Process for Plasmonic Multicolorimetric Chemo-/Biosensors: Strategies and Applications.” **Coordination Chemistry Reviews.**, vol. 442, 2021. Ppp. 213934-213981.
- [12] M.L. Taylor, R.E. Wilson, K.D. Amrhein, X. Huang. “Gold Nanorod-Assisted Photothermal Therapy and Improvement Strategies.” **Bioengineering.**, vol. 9, 2022. pp. 1-24.
- [13] K. Yu, G. You, L. Polavarapu, and Q. Xu. “Bimetallic Au/Ag Core-Shell Nanorods Studied by Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy under Selective Excitation.” **The Journal of Physical Chemistry C.**, vol. 115, 2011. pp. 14000-140005.
- [14] M. Liu, and P. Guyot-Sionnest. “Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods.” **J. Phys. Chem. B.**, vol. 108, 2004. pp. 5882-5888
- [15] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagen, and C. B. Murray. “Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives.” **ACS Nano.**, vol. 6, no. 3, 2012. pp. 2804-2817.
- [16] Y. Xiang, X. Wu, D. Liu, Z. Li, W. Chu, L. Feng, K. Zhang, W. Zhou, and S. Xie. “Gold Nanorod-Seeded Growth of Silver Nanostructures: From Homogeneous Coating to Anisotropic Coating.” **Langmuir.**, vol. 24, 2008. pp. 3465-3470.
- [17] G. Farinelli, M. Minella, F. Sordello, D. Vione, and A. Tiraferri. “Metabisulfite as an Unconventional Reagent for Green Oxidation of Emerging Contaminants Using an Iron-Based Catalyst.” **ACS Omega.**, vol 4, 2019. pp. 20732-20741.
- [18] T. Lin, M. Zhang, F. Xu, X. Wang, Z. Xu, and L. Guo. “Colorimetric Detection of Benzoyl Peroxide Based on the Etching of Silver Nanoshell of Au@Ag Nanorods.” **Sensors and Actuators B: Chemical.**, vol. 261, 2018. pp. 379-384.
- [19] F. Savia, A. O. Adesina, L. Carena, D. Vione. “Assessment of Fenton Systems Based on Metabisulfite as a Low-Cost Alternative to Hydrogen Peroxide.” **Journal of Environmental Chemical Engineering.**, vol. 11, 2023. Ppp. 110707-110712.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [20] S. Wang. "A Comparative Study of Fenton and Fenton-like Reaction Kinetics in Decolorisation of Wastewater." **Dyes and Pigments.**, vol. 76, 2008. pp. 714-720.
- [21] S. Yu, Y. Yin, J. Chao, M. Shen, and J. Liu. "Highly Dynamics PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aquatic Environments: Chemical and Morphology Change Induced by Oxidation of  $Ag^0$  and Reduction of  $Ag^+$ ." **Environmental Science & Technology.**, 2013.
- [22] I. Davidson. **Biscuit, Cookie and Cracker Production: Process Production and Packaging Equipment.** 2018.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ก.1 สารเคมี

ตาราง ก.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด/ ความเข้มข้น	บริษัท
Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)	99+%	Across Organic
Tetrachloroauric acid (HAuCl <sub>4</sub> )		Across Organic
Sodium Borohydride (NaBH <sub>4</sub> )	99%	Aldrich
Hydrochloric acid (HCl)		RCL Labscan
L-Ascorbic acid	99%	Aldrich
Silver nitrate (AgNO <sub>3</sub> )	≥99%	Aldrich
Polyvinylpyrrolidone (PVP)		Aldrich
Sodium hydroxide (NaOH)		KemAus
Sodium Metabisulfite (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	AR grade	KemAus
Ferrous sulfate heptahydrate (FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)		Loba Chemie

## ก.2 เครื่องมือวิเคราะห์

ตาราง ก.2 รายละเอียดของเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	รุ่น	แบรนด์
Transmission Electron Microscopy	JEM-2100	JEOL
เครื่อง UV-Visible Spectrophotometers	Evolution™ 201/220	Thermo Scientific™

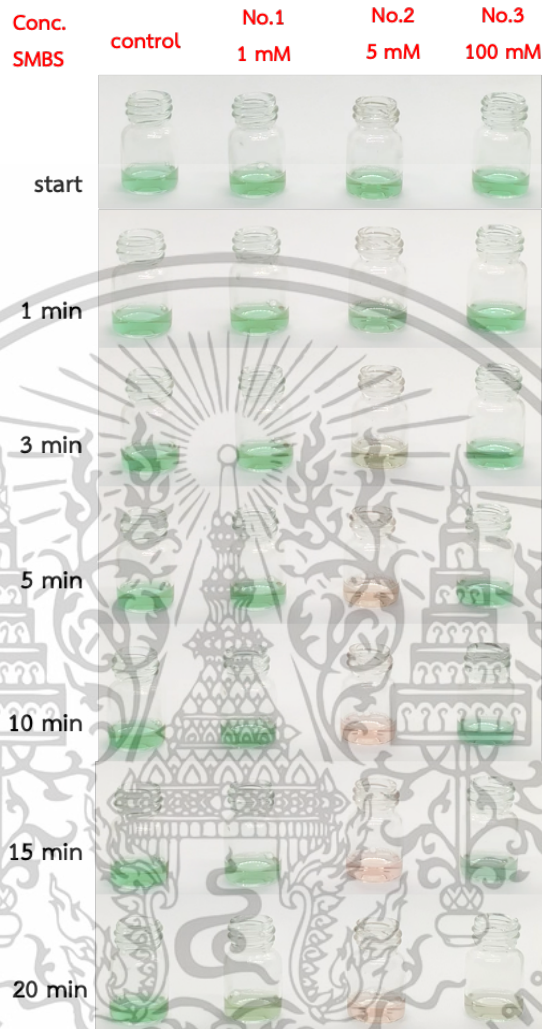
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ข  
๒  
ขอมูลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.1 รูปแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ FeSO<sub>4</sub> เข้มข้น 20 mM เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ภายในเวลา 15 นาที

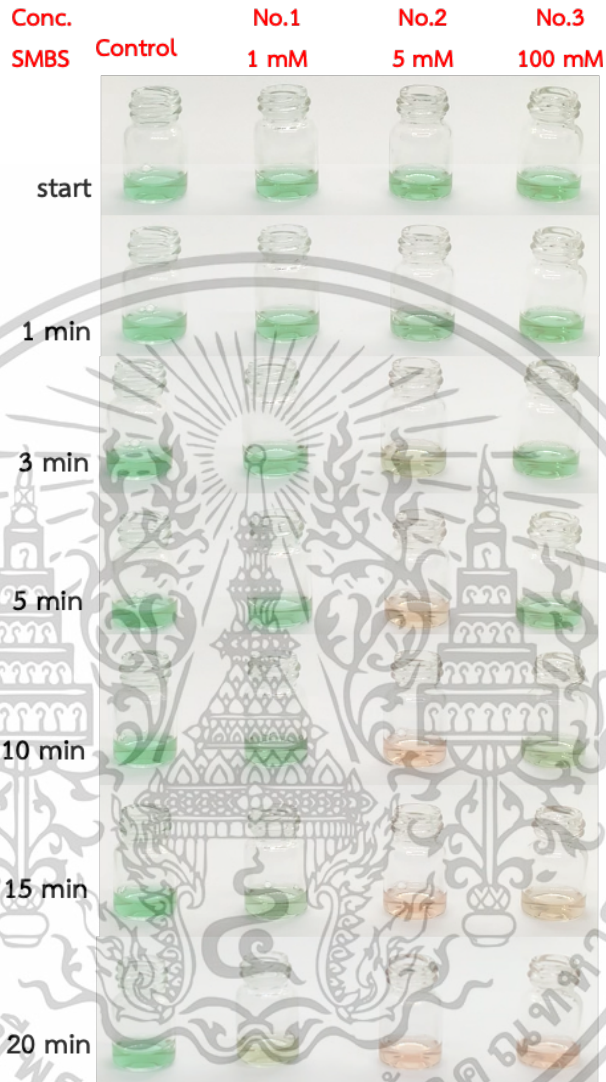


ตารางที่ ข.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ FeSO<sub>4</sub> 20 mM

Sample Vol (μL)	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	460	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
FeSO <sub>4</sub> (20 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
Total volume	1000	1000	1000	1000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.2 รูปแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ FeSO<sub>4</sub> เข้มข้น 50 mM เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ภายในเวลา 15 นาที



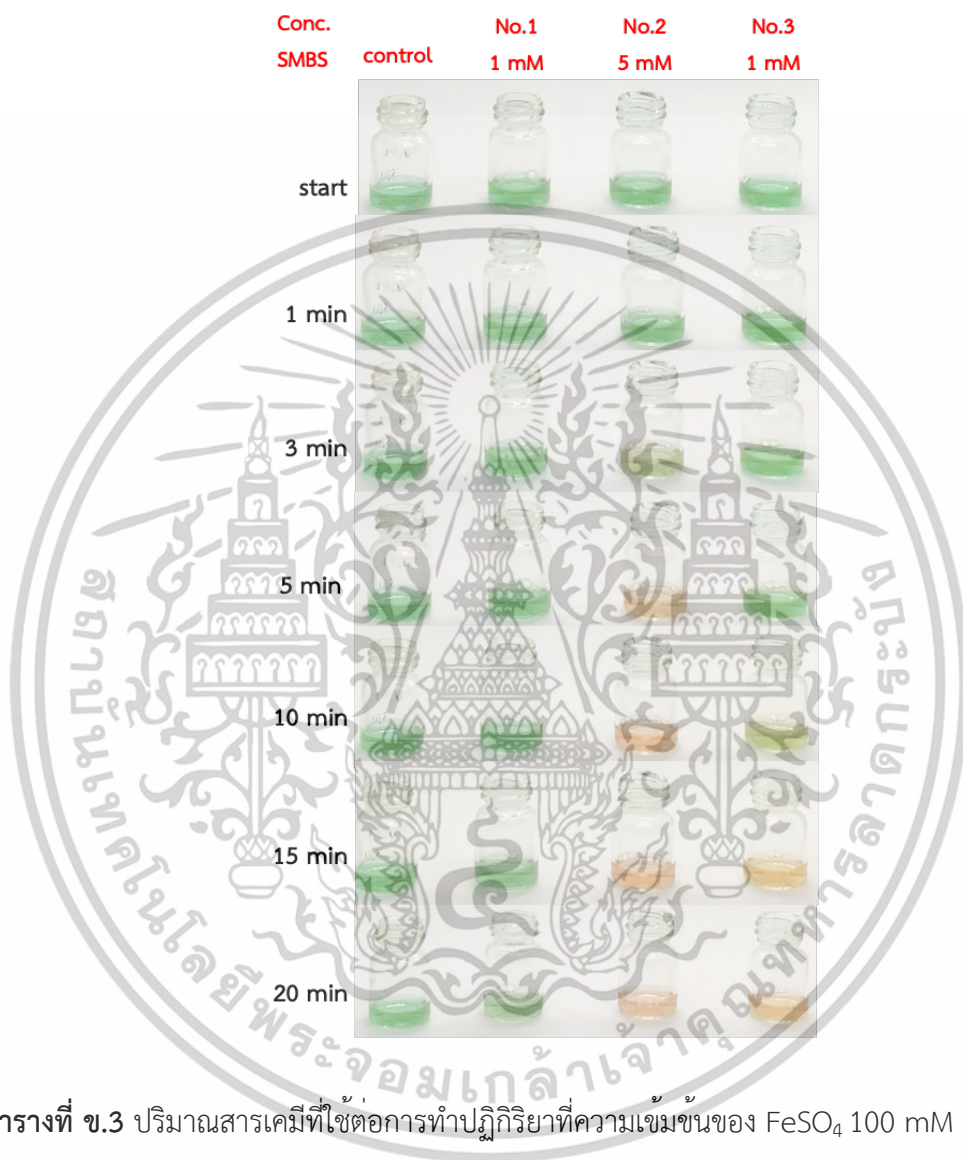
ตารางที่ ข.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ FeSO<sub>4</sub> 50 mM

Sample Vol (μL)	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	460	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
FeSO <sub>4</sub> (50 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
<b>Total volume</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.3 รูปแสดงการเปลี่ยนสีของสารละลาย GNR@Ag ที่ทำปฏิกิริยากับ SMBS ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้ FeSO<sub>4</sub> เข้มข้น 100 mM เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ภายในเวลา 15 นาที



ตารางที่ ข.3 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ต่อการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ FeSO<sub>4</sub> 100 mM

Sample Vol (μL)	Control	No.1	No.2	No.3
DI water	460	220	220	220
SMBS	-	240 (1 mM)	240 (5 mM)	240 (100 mM)
FeSO <sub>4</sub> (100 mM)	40	40	40	40
GNR@Ag	500	500	500	500
<b>Total volume</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาวกานต์ธิดา บุรณพานิช  
ที่อยู่ บ้านเลขที่ 111/99 หมู่ 1 หมู่บ้านธัญญาภิรมย์ ตำบลรังสิต อำเภอธัญบุรี  
จังหวัดปทุมธานี 12110

## ประวัติการศึกษา:

2554 โรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัย รังสิต  
2561 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

## ประสบการณ์การทำงานและผลงานวิจัย:

2563 ฝึกงานที่บริษัทไทยโพลี ในส่วนของ Production ทั้งหมด  
2565 ทุนอุตสาหกรรม จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
2657 นำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติและตีพิมพ์วิจัย  
ภายใต้หัวข้อเรื่อง “Colorimetric Detection of Sodium Metabisulfite” ในงานประชุมวิชาการ ครั้งที่ 19 Siam Physics Congress (SPC2024)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้