



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม
Sensor for metals ion detection in environment

นางสาวดารินี พรหมโยธิน

นางสาววินัดดา วงศ์วิริยะพันธุ์

นางสาวกนกนันทน์ สารสมักร

นายกิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์

นางสาวนงลักษณ์ ทวงกำแหง

นายสิรพัฒน์ ประโชนเทพ

นางสาวกัลยากร เจริญกุล

นายดิเรกฤทธิ์ จันทรวงษ์

นายจิติ หนูแก้ว

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2558

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม
Sensor for metals ion detection in environment



นางสาวดารินี พรหมโยธิน
นางสาววินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์
นางสาวกนกนันทน์ สารสมิคร
นายกิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์
นางสาวนงลักษณ์ หวงกำแหง
นายสิริพัฒน์ ประโทนเทพ
นางสาวกัลยากร เจริญกุล
นายดิเรกฤทธิ์ จันทรวงษ์
นายจิติ หนูแก้ว

RCH

๑429๕

2558

เลขทะเบียน 142699

ในเดือนปี 23 พ.ค. 2559

12๗80๗65
.b.....
.j.....

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2558
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม

Sensor for metals ion detection in environment

แหล่งเงิน เงินรายได้จากวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2558 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 356,300 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2557 ถึง 30 กันยายน 2558

ชื่อ-สกุล	หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย ผศ.ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย ผศ.ดร. กนกนันทน์ สารสมัคร	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย ดร. กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย ดร. นงลักษณ์ หวงกำแหง	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย ดร. สิริพัฒน์ ประโชนเทพ	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย นางสาวกัลยากร เจริญกุล	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ผู้ร่วมวิจัย นาย ดิเรกฤทธิ์ จันทรวงษ์	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
	ที่ปรึกษาโครงการ ศ.ดร.จิตติ หนูแก้ว	วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบและปรับปรุงคุณสมบัติของโมเลกุลเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนโลหะในสิ่งแวดล้อม การตรวจจับดังกล่าวอาศัยคุณสมบัติพิเศษทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างพันธะคู่สลับเดี่ยวภายในโมเลกุล ซึ่งโครงสร้างข้างต้นทำให้เกิดการเปล่งแสงออกมาในย่านที่ตามองเห็นได้ ทำให้การตรวจจับนี้ง่ายต่อการสังเกต และแสงที่เปล่งออกมาสามารถนำมาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของไอออนโลหะได้ โดยโมเลกุลเซนเซอร์ประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญคือ ส่วนที่ทำหน้าที่เปล่งแสงเรียกว่าฟลูออโรฟอร์ ซึ่งสังเคราะห์จาก dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole (DTP) และส่วนที่ทำหน้าที่ตรวจจับกับไอออนของโลหะเป็นหมู่เอไมด์ทำหน้าที่เป็นไอออนโพรททดสอบโมเลกุลเซนเซอร์ในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ในการตรวจจับไอออนโลหะ พบว่าตรวจจับโลหะเหล็กได้ในช่วงความยาวคลื่นที่ยาวและตรวจจับไอออนแคดเมียมได้ในช่วงความยาวคลื่นที่สั้นกว่า เกิดการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 335 และ 460 นาโนเมตร เมื่อวิเคราะห์เชิงแสงพบว่าสารดังกล่าวในรูปของฟิล์มบางมีค่าแถบพลังงาน ประมาณ 2.7 eV นอกจากนี้ได้การศึกษาการตรวจวัดสัญญาณแสงและการเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรบกวนจากแม่เหล็กไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก โดยทดสอบกับไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าสัญญาณการเปล่งแสงของโมเลกุลเซนเซอร์จะลดลงตรงข้ามกับความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการใช้อนุภาคที่ขนาดต่างกันในการช่วยเพิ่มสัญญาณแสงจากการรบกวนด้วยสนามแม่เหล็ก พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กที่ 60 นาโนเมตร จะมีสัญญาณการเปล่งแสงที่สูงกว่าในขณะที่อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ที่ 100 และ 200 นาโนเมตร จะได้สัญญาณการเปล่งแสงที่ต่ำกว่า ตามลำดับ จากผลการทดลองสามารถเพิ่มสัญญาณการเปล่งแสงใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์ได้โดยใช้สนามแม่เหล็กกรวยตรงอนุภาคแม่เหล็กฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ไว้ที่จุดตรวจวัดและการลดขนาดของอนุภาค

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์ สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่มีความน่าสนใจได้ และมีความจำเพาะเจาะต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน และสามารถนำมาประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน จึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถนำสารดังกล่าวไปประดิษฐ์เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ หรือนำไปเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์เชิงแสงได้ต่อไป

คำสำคัญ : โมเลกุลเซนเซอร์ ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ โลหะหนัก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ABSTRACT

This research creates and designs novel molecular sensor (fluorescent chemosensor) for metal ions detection. The molecular sensor was synthesized as fluorescent sensors for selective optical metal detection by using Dithieno[3,2-b; 2',3'-d] pyrrole (DTP) as fluorophore, and amide group for ionophore. This molecular sensor can solute well in dimethylformamide (DMF) and detects mercury ions in long wavelength. The average energy band gap of thin film molecular sensor was studied and given 2.7 eV. Enhanced the fluorescent sensing signal by modified magnetic composite nanoparticles with molecular sensor was investigated with Zn(II) metal ion and the external magnetic field was used to group the particle for enhancing the signal. The results revealed that the molecular sensor modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles can enhance the fluorescence signal under a localized magnetic field and the size difference of modified magnetic nanoparticles affect to fluorescence signal sensing.

Keywords : molecular sensor, fluorescent chemosensor, heavy metal

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยความร่วมมือของผู้ที่เกี่ยวข้องหลายฝ่ายโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว ผศ.ดร. อนุชิต จารุณาววัฒน์ ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ ที่ให้ข้อเสนอแนะและแก้ปัญหาเกี่ยวกับงานวิจัยทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ แห่งชาติ สำหรับการสนับสนุนการทำงานวิจัยในการอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ ขอขอบคุณ นายสุภณัฐ กิจไพฑูรย์ นายศิวักร กัมพรรัตนชัย นางสาวปวรวรรณ ธนากิจ และเจ้าหน้าที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีทุกคน สำหรับความสำเร็จของงานวิจัยนี้

ดารีณี พรหมโยธิน
หัวหน้าโครงการวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญภาพ.....	VI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	1
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	3
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	3
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม.....	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	11
3.1 การสังเคราะห์โม่เลกุลเซนเซอร์.....	11
3.2 การศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนโลหะ.....	11
3.3 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโม่เลกุลเซนเซอร์กับไอออนเหล็ก.....	12
3.4 การยัดติดโม่เลกุลเซนเซอร์บนพื้นผิวอนุภาคแม่เหล็กนาโนของเหล็กออกไซด์.....	12
3.5 การสร้างต้นแบบ Ion-Selective electrode.....	12
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	13
4.1 การสังเคราะห์โม่เลกุลเซนเซอร์.....	13
4.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างโม่เลกุลเซนเซอร์.....	13
4.3 การวิเคราะห์เชิงแสงของโครงสร้างโม่เลกุลเซนเซอร์.....	15
4.4 การศึกษาผลของอนุภาคแม่เหล็กนาโนในโม่เลกุลเซนเซอร์.....	19
4.5 การสร้างต้นแบบขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน.....	21
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	24
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย.....	26
เอกสารอ้างอิง.....	27
ภาคผนวก(ก).....	33
ภาคผนวก(ข).....	42
ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1	5
2.2	6
2.3	6
2.4	9
2.5	9
2.6	10
3.1	11
4.1	14
4.2	14
4.3	15
4.4	16
4.5	16
4.6	17
4.7	17
4.8	18
4.9	18
4.10	19
4.11	20
4.12	21
4.13	21

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Potential (V) และ Current (A) จาก cyclic voltammetry เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย Pb (a) ISE-1 และ (b) ISE-2.....	22
4.15 การเปรียบเทียบกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Potential (V) และ Current (A) จาก cyclic voltammetry ของขั้ว ISE-1 และ ISE-2 ของไอออน Pb ในสารละลายที่ความเข้มข้นต่างกัน (a) 0.1 มิลลิโมลาร์, (b) 0.5 มิลลิโมลาร์และ (c) 1 มิลลิโมลาร์.....	22
6.1 แผ่น PCB.....	34



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาสำคัญในปัจจุบัน เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประชากรอย่างรวดเร็ว การขาดการจัดการใช้ทรัพยากรอย่างเหมาะสม รวมทั้งการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ การขยายตัวของภาคอุตสาหกรรมความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยี การขาดจิตสำนึกของภาคครัวเรือนและภาคอุตสาหกรรมในการปล่อยน้ำเสียสู่สภาพแวดล้อม นอกจากนี้การพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ๆ ทำให้มีการใช้สารเคมีและสารประกอบจำพวกโลหะเพิ่มขึ้น ทั้งด้านการเกษตร ด้านอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมผลิตแบตเตอรี่ อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เป็นต้น ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมส่งผลกระทบต่อทั้งทางด้านสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของสิ่งมีชีวิต ปัญหาจากการรั่วไหลปนเปื้อนของโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะในแหล่งน้ำและดิน โดยทั่วไปแล้วไอออนโลหะมีบทบาทและความสำคัญต่อระบบชีวภาพและสิ่งแวดล้อม แต่เมื่อได้รับในปริมาณที่มากเกินไปเกินความต้องการของร่างกายจะเกิดความผิดปกติขึ้น เนื่องจากไอออนของโลหะสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับสารประกอบอินทรีย์ในร่างกายมนุษย์และในระบบชีวภาพ ส่งผลต่อการทำงานของเซลล์ที่ผิดปกติ เกิดการยับยั้งระบบเอนไซม์และทำให้เกิดเป็นโรคร้ายแรงขึ้น ไอออนโลหะปรอทและตะกั่ว ส่งผลต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ ไอออนโลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท ส่งผลต่อการทำงานของตับและไต ส่วนไอออนโลหะนิกเกิล โครเมียม และแคดเมียม ส่งผลต่อกระดูก ผิวหนัง และฟัน เป็นต้น โลหะเหล่านี้เป็นสารที่มีความเป็นพิษและมีความเป็นอันตรายเมื่อถูกปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมแม้ว่าจะปนเปื้อนในปริมาณเล็กน้อยก็ตาม ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการตรวจวัดโลหะหนักโดยใช้เซนเซอร์ที่ประดิษฐ์ขึ้นให้มีความจำเพาะต่อโลหะหนัก เพื่อพัฒนาและนำไปประยุกต์ใช้งานในการตรวจวัดโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ออกแบบและศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลเซนเซอร์และการเข้าจับของไอออนโลหะ
2. ทดสอบและวิเคราะห์การตอบสนองของเซนเซอร์ เมื่อทำหน้าที่เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดไอออนของโลหะต่างๆ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการออกแบบและศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์โครงสร้างสารอินทรีย์ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนของโลหะ ทดสอบและวิเคราะห์โดยใช้วิธีทางสเปกโทรสโกปี เช่น เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible Spectroscopy) และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) และวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) รวมทั้งการประยุกต์ใช้งานเบื้องต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารอินทรีย์ (fluorophore)
2. วิเคราะห์การตรวจจับไอออนโลหะหนัก ของเซนเซอร์โดยวิธีทางสเปกโทรสโกปี เช่น Fluorescence spectroscopy
3. การศึกษาสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของสารอินทรีย์เมื่อมีการจับกับไอออนโลหะหนัก
4. การประยุกต์ใช้เซนเซอร์ในสิ่งแวดล้อม

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ต้นแบบเซนเซอร์ตรวจโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมเพื่อพัฒนาต่อไปสำหรับใช้งานจริง
2. การนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับประเทศและผลงานตีพิมพ์เอกสารประกอบการประชุม
3. การทดลองสำหรับใช้ในการเรียนการสอนวิชาปฏิบัติการวัสดุนาโน และปฏิบัติการวัสดุนาโนขั้นสูง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

การปนเปื้อนของไอออนโลหะเป็นปัญหาสำคัญที่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อสิ่งแวดล้อม คุณภาพผลผลิตด้านการเกษตร และสุขภาพของมนุษย์ โดยทั่วไปการปนเปื้อนโลหะหนักทั้งในดินและในน้ำเกิดจากการใช้สารเคมีทางการเกษตร[4] เช่น สารเคมีปราบศัตรูพืช ทั้งยาฆ่าหญ้า ยาฆ่าแมลง ปุ๋ยเคมีและปุ๋ยอินทรีย์ประเภทต่างๆ อีกทั้งอาจมีการปนเปื้อนจากการปล่อยของเสียออกจากโรงงานอุตสาหกรรมหรือจากกิจกรรมเหมืองแร่ประเภทต่างๆ แม้ว่าโรงงานจะมีระบบบำบัดของเสียที่ได้มาตรฐาน แต่ต้องมีการตรวจสอบ ตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะ หากสิ่งมีชีวิตได้รับปริมาณโลหะเข้าร่างกายมากเกินไป ส่งผลทำให้ระบบต่างๆของอวัยวะผิดปกติ เช่น โลหะปรอทและตะกั่วส่งผลต่อการทำงานของระบบประสาทส่วนกลางผิดปกติ โลหะทองแดง แคดเมียม และปรอท ส่งผลต่อการทำงานของตับและไต ส่วนโลหะนิกเกิล โครเมียม และแคดเมียม ส่งผลต่อกระดูก ผิวหนังและฟัน เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการตรวจวัดปริมาณไอออนของโลหะที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม สามารถทำได้หลายวิธี เช่น Atomic Absorption Spectrophotometry AAS (Flame techniques), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), Atomic Absorption Spectrophotometry AAS (Graphite Furnace techniques) เป็นต้น แต่เนื่องจากกระบวนการตรวจวัดด้วยเทคนิคเหล่านี้มีความยุ่งยาก และมีค่าใช้จ่ายในการตรวจวัดสูง จึงได้มีการพัฒนาการตรวจวัดไอออนของโลหะโดยใช้สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์พร้อมทั้งพัฒนาโมเลกุลของสารอินทรีย์เพื่อให้ความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะและสามารถตรวจวัดได้ในปริมาณความเข้มข้นที่น้อย

สารอินทรีย์สำหรับการตรวจจับโลหะ โดยใช้สมบัติการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง ได้รับความสนใจมากในทางเคมี ทางชีวภาพและสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์จะแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ ส่วนคือ สารอินทรีย์ที่มีระบบคอนจูเกตหรือระบบไพ โดยกลุ่มนี้จะมีข้อดีคือ จะมีความไวในการตรวจจับได้ดีกว่า สารอินทรีย์โมเลกุลเล็กเนื่องจากมีกลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ตลอดสายโซ่คอนจูเกตยาว อีกประเภทหนึ่งคือสารอินทรีย์ที่ไม่มีระบบคอนจูเกต สารอินทรีย์กลุ่มนี้จะมีข้อได้เปรียบในความสามารถในการละลายง่ายกว่าอีกกลุ่มข้างต้น ในการทำงานของสารอินทรีย์เรืองแสงเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ เกิดจากการความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะหนักกับสารอินทรีย์เรืองแสง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานกระตุ้น (excitation) และการคายพลังงาน (emission) ที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันส่งผลให้ช่วงการเปล่งแสงของสารเปลี่ยนแปลงไป สาเหตุที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานเกิดมาจากการ photoinduced electron transfer ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเป็นการออกแบบ และวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่จำเพาะและไวต่อไอออนของโลหะหนัก เพื่อเป็นการปรับปรุงคุณภาพและเพิ่มประสิทธิภาพของเซนเซอร์

2.1.1 ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์คือระบบตรวจวัดทางแสงโดยจะใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น (Light-induced logic operation) ระบบโครงสร้างโมเลกุล (Molecular system) ที่สามารถเหนี่ยวนำพลังงานแสงแล้วสามารถปลดปล่อยออกมาในรูปแบบกายภาพทางแสง (Photophysical) ที่เปลี่ยนไป [27] จากคุณสมบัตินี้จึงได้มีการพัฒนาออกแบบโครงสร้างโมเลกุลเพื่อใช้ในการดักจับโมเลกุล หรือไอออนบางชนิดให้มีลักษณะที่เจาะจงและไวต่อการทำปฏิกิริยาในการตรวจวัด

ปัจจุบันการสังเคราะห์ฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดไอออนนั้นเป็นเทคนิคทางเลือกหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถตรวจวัดไอออนที่มีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) และมีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) สูง สามารถตรวจวิเคราะห์ไอออนได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ ทั้งยังเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง วิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) ที่สามารถตรวจสอบไอออนได้อย่างรวดเร็วและต่อเนื่องได้ (Continuous monitoring) ใช้สารที่ใช้ตรวจวัดในปริมาณน้อย (ประมาณ 1-3 มิลลิกรัม) และสามารถตรวจวัดไอออนโลหะได้ในระดับความเข้มข้นต่ำ ซึ่งทำให้มีค่าใช้จ่ายที่ต่ำอีกด้วย โดยทั่วไปการวิเคราะห์ไอออนโลหะหนักจะใช้เทคนิคมาตรฐานได้แก่เทคนิค Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) และ High-resolution Differential Surface Plasmon Resonance (SPR) เป็นต้น เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี พบว่าเทคนิคมาตรฐานข้างต้นใช้เครื่องมือที่มีความซับซ้อนและราคาแพงทำให้ไม่เหมาะต่อการนำไปพัฒนาออกแบบและใช้วัดจริงในภาคสนาม ซึ่งเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี มีข้อดีกว่าเทคนิคมาตรฐานที่มีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) สูงกว่า 1-3 เท่า โดยมี Lifetime ของ Excited singlet state สั้นมาก (10^{-5} วินาทีหรือน้อยกว่า) มีค่า detection limit ที่ใกล้เคียงกันที่ parts per million (ppm) ถึง parts per billion (ppb) และมี Linear concentration range กว้างกว่า [10]

2.1.2 โลหะหนัก

โลหะหนัก คือโลหะที่มีความหนาแน่นเกินกว่า 5 กรัม / ลบ.ซม. เช่น ตะกั่ว แคดเมียม โครเมียม พรอท นิกเกิล สังกะสี และทองแดง เป็นต้น ในปัจจุบันโลหะหนักมีอัตราการถ่ายเทเข้าสู่สิ่งแวดล้อมมากขึ้น ดังนั้นการวิเคราะห์ตรวจวัดหาปริมาณโลหะหนักในสิ่งแวดล้อมจึงมีความสำคัญ [14-15,23,40] โลหะหนักบางชนิดสามารถให้ทั้งคุณและโทษต่อสิ่งมีชีวิต ขึ้นกับชนิดของสิ่งมีชีวิตและปริมาณที่ได้รับเข้าไป ตัวอย่างเช่น แบคทีเรียต้องการ โคบอลต์ ทองแดง แมงกานีส โมลิบดีนัม แวนาเดียม และสังกะสี ในปริมาณที่พอเหมาะต่อการเจริญเติบโต อย่างไรก็ตามปริมาณโลหะที่มากเกินไปจะสร้างสิ่งแวดล้อมที่เป็นพิษต่อจุลินทรีย์เหล่านี้ ส่งผลให้ไม่สามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ สำหรับโลหะหนักบางชนิด เช่น พรอท และแคดเมียม สารพิษต่อร่างกาย และถูกจัดให้ขึ้นบัญชีดำ (black list) เนื่องจากมีพิษร้ายแรงมากต่อมนุษย์ [16,33,39]

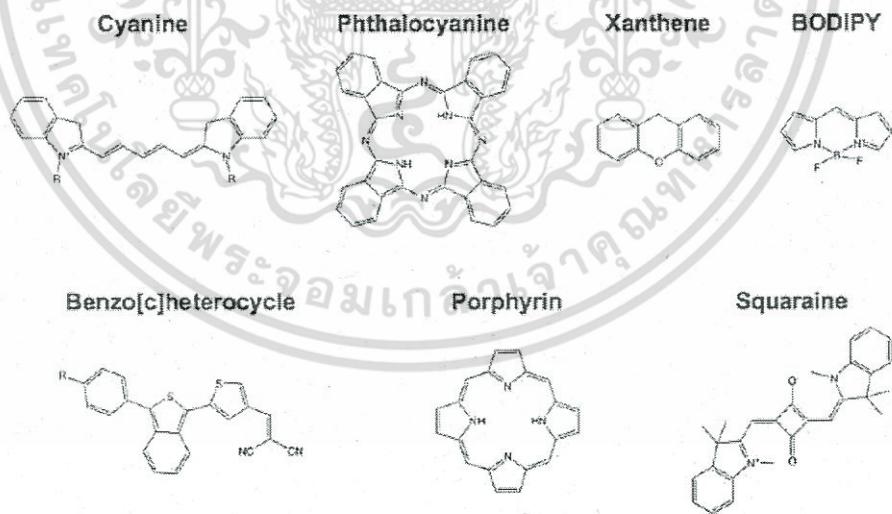
2.1.3 ระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์

ระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์ไอออนได้มีการพัฒนาอย่างยาวนาน โดยมีการออกแบบระบบเซนเซอร์ให้มีระบบโครงสร้างโมเลกุลที่สามารถทำงานได้โดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น เซนเซอร์ที่ยังไม่จับกับไอออนจะมีสัญญาณออกมาในรูปแบบหนึ่ง แต่หากเซนเซอร์จับไอออนโลหะแล้วจะแสดงผลสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ออกมาอีกรูปแบบหนึ่ง โดยทั่วไปโครงสร้างของโมเลกุลจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักๆ ดังนี้

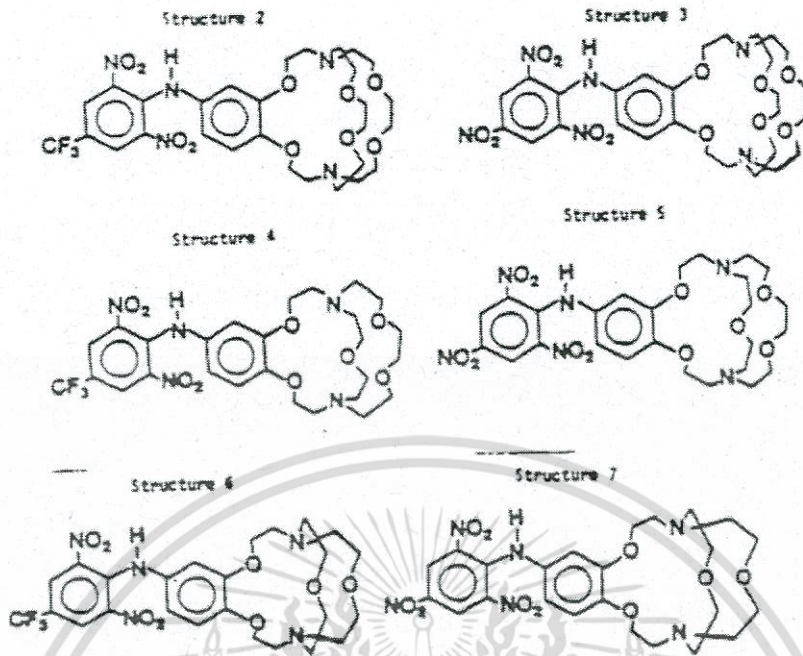
ส่วนที่ 1 ฟลูออโรฟอร์ (Fluorophore) เป็นส่วนที่มีความสามารถในการแสดงคุณสมบัติการฟลูออเรสเซนซ์ หรือเป็นส่วนที่แสดงสัญญาณ โดยการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม [31,34-36]

ส่วนที่ 2 ส่วนของไอโอโนฟอร์ (Ionophore) ซึ่งเป็นส่วนที่แสดงการดักจับไอออน (Ion Recognition Moiety) [13,28-29]

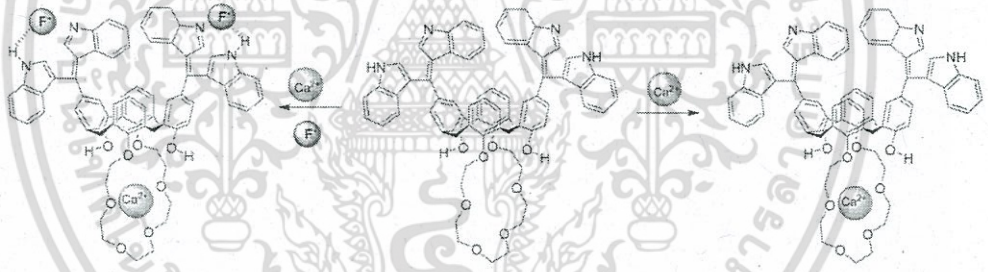
โครงสร้างทั้งสองส่วนนี้จะต่อกันโดยตรงด้วยพันธะโควาเลนต์หรือต่อกันโดยใช้ตัวเชื่อม ดังนั้นระบบฟลูออเรสเซนซ์เซนเซอร์นี้มักจะถูกเรียกว่า “ฟลูออโรไอโอโนฟอร์ (Fluoroionophore)” [8,32] ส่วนที่แสดงสัญญาณเปรียบเสมือนตัวแปลงสัญญาณเปลี่ยนข้อมูลของกลไกการตรวจจับไอออนไปสู่การเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางแสง ดังนั้นการพัฒนาประสิทธิภาพของเซนเซอร์จึงขึ้นกับการปรับเปลี่ยนโครงสร้างส่วนฟลูออโรฟอร์เพื่อพัฒนาสภาพไวของการวิเคราะห์และหรับเปลี่ยนโครงสร้างของไอโอโนฟอร์เพื่อพัฒนาความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ [49,57]



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างเคมีของฟลูออโรฟอร์บางชนิด [47]



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างเคมีของไอโอโนฟอร์บางชนิด[13]



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างเคมีของฟลูออโรไอโอโนฟอร์บางชนิด[42]

2.1.4 การพัฒนาไอโอโนฟอร์โดยใช้ชนิดอะตอมที่มีอันตรกิริยาเหมาะสมกับชนิดไอออน

ปัจจุบันมีการพัฒนาออกแบบไอโอโนฟอร์โดยใช้ทฤษฎี Hard Soft Acid Base มีช่วยในการเพิ่มความเฉพาะเจาะจงกับไอออนอื่นๆ กันอย่างกว้างขวาง การพัฒนาไอโอโนฟอร์ในแง่ของอื่นจะใช้หลักการของ “Hard Soft Acid Base (HSAB)” [18] มาเกี่ยวข้อง ซึ่งทฤษฎีของ Hard Soft Acid Base (HSAB) พัฒนาโดย Ralph Pearson [6, 43] เพื่ออธิบายปฏิกิริยาของไอออนโลหะกับแอนไอออน เป็นทฤษฎีที่ทำนายความเสถียรเชิงเปรียบเทียบของสารเชิงซ้อน (Relative stability of complex) โดยอาศัยหลักการที่ว่า Soft Acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแกร่งกับ Soft Base ในขณะที่ Hard Acid สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดพันธะที่แข็งแกร่งกับ Hard Base โดยสามารถอธิบาย Hard Soft Acid Base ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hard [Lewis] Acid คือ กรดลิวอิสที่มีอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน (acceptor atom) ชนิด hard เช่น Na^+ , K^+ , Mg^{2+} เป็นต้นเนื่องจากมีขนาดของอะตอมเล็กถ้าเลขออกซิเดชันของธาตุโลหะทรานสิชันเพิ่มขึ้น ส่วนใหญ่จะโพลาริไซส์ได้ง่ายขึ้น (มีความเป็น Hard Lewis Acid มากขึ้น)

Hard [Lewis] Base คือ เบสลิวอิสในที่นี้คือ ลิแกนด์ที่มีอะตอมที่ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน (donor atom) ชนิด Hard เช่น H_2O , NH_3 , OH^-

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

Soft [Lewis] Base คือ เบสลิวอิสในที่นี้คือ ลิแกนด์ ที่มีอะตอมที่ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน (donor atom) ชนิด Soft เช่น RS^- , RSH , S , CN^-

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

การศึกษาโมเลกุลของสารที่มีคุณสมบัติเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้รับความสนใจจากนักวิจัยอย่างแพร่หลาย ผู้วิจัยหลายกลุ่มได้พัฒนาการสังเคราะห์สารเรืองแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเซนเซอร์เพื่อใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณไอออนโลหะหนักซึ่งมีความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) และมีความเฉพาะเจาะจง (selectivity) ต่อไอออนเป้าหมายที่มีประสิทธิภาพสูง [12,17,21-22,38,41,44,54] ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก และการพัฒนาเซนเซอร์นี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนในสารละลาย [46,52,55] ในที่นี้จะยกตัวอย่างบทความวิจัยเกี่ยวกับเซนเซอร์สำหรับตรวจจับไอออนโลหะและการประยุกต์ดังนี้

Wanichacheva และคณะ [37] ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ ที่ใช้ไอโอโนฟอร์ชนิด 2-[3-(2-aminoethylsulfanyl)propylsulfanylethylamine] เชื่อมต่อกับ 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazolyl (NBD) จำนวน 2 หมู่ เพื่อใช้เป็นฟลูออโรไอโอโนฟอร์ เพื่อตรวจจับ Hg^{2+} ในสารละลายผสม acetonitrile:water (4:1, v/v) พบว่าสามารถตรวจจับ Hg^{2+} ได้อย่างเฉพาะเจาะจงโดยแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มากที่สุดที่ความยาวคลื่นที่ 534 นาโนเมตร และมีค่า detection limit เท่ากับ 1.0×10^{-7} โมลาร์

Du และคณะ [24] สังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ตรวจจับปรอท จากการทำปฏิกิริยาของ rhodamine B hydrochloride ผลการวิจัยพบว่า เซนเซอร์มีความจำเพาะเจาะจงกับ Hg^{2+} โดยแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 580 nm ในสารละลายผสม ethanol และน้ำ (1:1, v/v, pH 7.0) ในลักษณะ OFF-ON system และมีค่า detection limit เท่ากับ 4.5×10^{-9} โมลาร์

Wang และคณะ [9,15] สังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง rhodamine B และ 2-aminobenzothiazole ผลการวิจัยพบว่า เซนเซอร์มีความเฉพาะเจาะจงกับ Hg^{2+} โดยแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร ในลักษณะ OFF-ON system ในสารละลายผสมระหว่าง acetonitrile และบัฟเฟอร์ 0.02 M HEPES (3:7, v/v, pH 7.4) และมีค่า detection limit เท่ากับ 7.4×10^{-9} โมลาร์

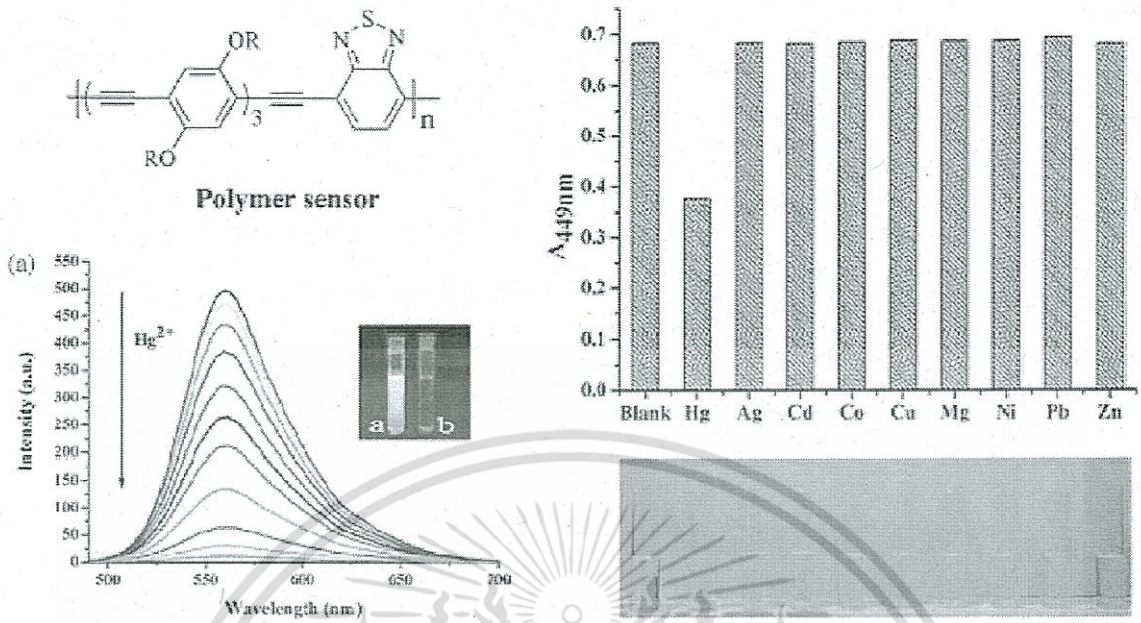
Wu และคณะ [16] สังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ โดยใช้ rhodamine 6G เป็นส่วนฟลูออโรฟอร์ ผลการวิจัยพบว่า เซนเซอร์มีความจำเพาะเจาะจงกับ Hg^{2+} โดยแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาว

คลื่น 560 นาโนเมตร ในสารละลายผสม dimethylformamide (DMF) และ น้ำ (1:1, v/v) และมีค่า detection limit เท่ากับ 1×10^{-8} โมลาร์

Qin และคณะ [45] ได้ทำการเพิ่มสมบัติการละลายของโมเลกุล DTPs โดยการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน เอสเทอร์เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกผ่านกระบวนการ Base-induced hydrolysis และเพื่อให้โครงสร้างมีกิ่งมากขึ้นเพื่อเพิ่มสมบัติการละลาย

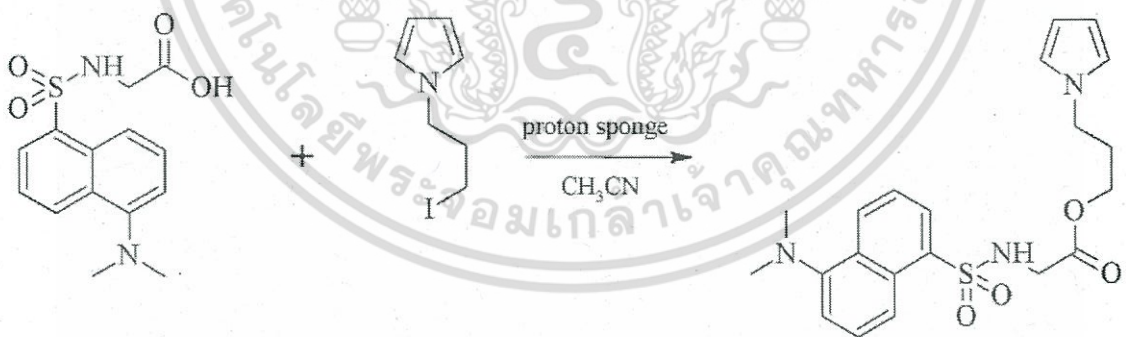
Jesus L. Pablos และคณะ[25] ได้ทำการเปลี่ยนหมู่เอมีนเป็นหมู่เอไมด์ โดยใช้ 2-nitro-9H-fluorene เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และสังเคราะห์สารออกมาในรูปของ monomer แล้วเปรียบเทียบกับคุณสมบัติต่างๆทั้งในรูปของสารละลายและเมมเบรนที่เป็นแผ่นฟิล์ม โดยมีค่า detection limit อยู่ที่ 8.6×10^{-5} โมลาร์ และ 1.3×10^{-4} โมลาร์ ตามลำดับ

นอกจากนี้การนำฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ไปพัฒนาต่อยอดโดยการเตรียมโมเลกุลไอออนเซนเซอร์เพื่อใช้เป็น Self Assembled Monolayer [11,26,30,48,50,51] โดยการนำโมเลกุลไอออนเซนเซอร์ไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัสดุที่เป็น Solid support บางประเภท [5,7,20,53,56] ตัวอย่างเช่น Fluorescent polymers งานวิจัยของ Xiao Ma และคณะ [36] ได้ทำการสังเคราะห์ Polymer Sensor โดยนำพอลิเมอร์ {1,4-diethynyl-2,5-bis(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy)-benzene (M-2) มาต่อกับ 4,7-dibromobenzo[2,1,3]thiadiazole (M-1) ผลการทดลองบ่งชี้ว่า Polymer Sensor มีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนปรอท จากนั้นศึกษาค่าการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนต์ของสารเมื่อมีไอออนปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงและการฟลูออเรสเซนต์ลดลงเมื่อปริมาณไอออนปรอทเพิ่มขึ้น และเกิดการเปลี่ยนแปลงของสีในสารละลายจากสีเหลืองกลายเป็นไม่มีสี ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 โครงสร้าง Polymer sensor ความจำเพาะเจาะจงในการจับกับไอออนปรอท(Hg^{2+}) และการฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงเมื่อปริมาณไอออนปรอทเพิ่มขึ้น [36]

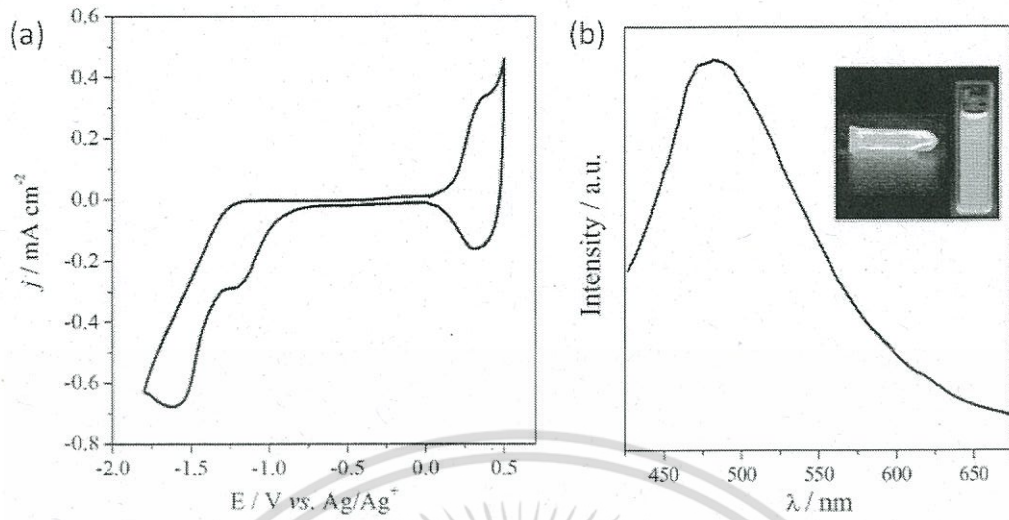
Andresa K.A. Almeida และคณะ [37] ได้ทำการสังเคราะห์ poly[3-(N-pyrrolyl)propyl dansylglycinate] (PPyPDG) โดยใช้กลุ่ม dansyl มอนอเมอร์เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาด้วยวิธี electropolymerization ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 รูปแบบการสังเคราะห์ 3-(Npyrrolyl)propyl dansylglycinate (PyPDG) [37]

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซนเซอร์นี้มีความจำเพาะกับไอออนเงิน และสามารถสังเคราะห์ชั้นฟิล์มของ PyPDG ได้ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ในการอุปกรณ์การแสดงผลภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



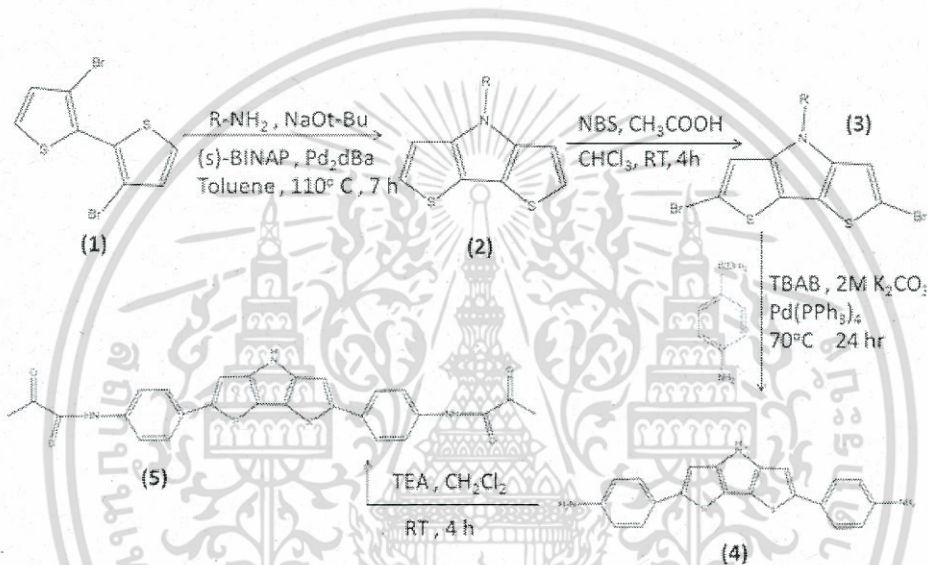
ภาพที่ 2.6 (a) Cyclic voltammogram ของฟิล์ม PPyPDG ที่ปลูกบน ITO (b) กราฟการเปล่งแสงของ PPyPDG โดยใช้แสงยูวี ที่ความยาวคลื่น 366 นาโนเมตรกระตุ้น [37]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ (Molecular synthesis)

การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ในงานวิจัยนี้ [41] ใช้ปฏิกิริยาหลักคือ Buchwald-Hartwig, Suzuki coupling [19] และ Bromination โดยการสังเคราะห์เป็นไปตามภาพที่ 3.1 ซึ่งการสังเคราะห์มีการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (NMR) เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR) และเทคนิคแมสสเปกโตรสโกปี (GC-MS)



ภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ในงานวิจัย

3.2 การศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนโลหะ

การศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนโลหะ โดยทดสอบการฟลูออเรสเซนซ์ของสารโมเลกุลเซนเซอร์ที่ความเข้มข้น 0.025 ไมโครโมลาร์ กับสารละลายไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ได้แก่ แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิล, โคบอล, ทองแดง, สังกะสี, พรอท, แคลเซียมและตะกั่ว ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (PerkinElmer รุ่น LS 55) ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตร โดยทำการตรวจวัดทันที หลังจากผสมสารละลาย โดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลายเนื่องจากตัวทำละลายนี้ไม่มีการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงที่สารเชิงซ้อนโลหะเกิดการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์

3.3 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ กับไอออนเหล็ก

การศึกษาการตอบสนองของสารละลายเซนเซอร์กับสารละลายไอออนของเหล็ก โดยทดสอบการเปลี่ยนแปลงความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารละลายเซนเซอร์ ที่ความเข้มข้น 0-100 ไมโครโมลาร์

3.4 การยัดติดโมเลกุลเซนเซอร์บนพื้นผิวอนุภาคแม่เหล็กนาโนของเหล็กออกไซด์(SPIONs/PMA)

การศึกษาการยัดติดโมเลกุลเซนเซอร์บนพื้นผิวอนุภาคแม่เหล็กนาโนของเหล็กออกไซด์ โดยใช้โมเลกุลเซนเซอร์ 100 ไมโครลิตร และอนุภาค SPIONs/PMA 1 มิลลิกรัม แล้วนำไปเขย่าผสมสารโดยใช้เครื่องเขย่าผสมสาร (vortex mixer) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทดสอบการเปล่งแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) กับไอออนของสังกะสีที่ความเข้มข้น 10 20 40 50 และ 80 ไมโครโมลาร์

3.5 การสร้างต้นแบบ Ion-Selective electrode (ISE)

การสร้าง Ion-Selective electrode (ISE) จากสารโมเลกุลเซนเซอร์และการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคไฟฟ้าเคมี (cyclic voltammetry) มีวัตถุประสงค์เพื่อ สร้าง ISE ที่มีความจำเพาะต่อโลหะ และหาโลหะที่มีความจำเพาะต่อ ISE ที่สร้างขึ้น โดยเตรียมสารละลายไอออนโลหะมีความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ของไอออนโลหะทองแดง ตะกั่ว แมงกานีส และปรอท การสร้าง Ion-Selective electrode ทำโดยใช้ Chitosan เป็นตัวกลางระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์ที่ศึกษากับบริเวณขั้วทองบนแผ่น PCB electrode

บทที่ 4 ผลการวิจัย

บทนี้กล่าวถึงผลการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี แมสสเปกโทรสโกปีและอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการทดสอบการตอบสนองต่อไอออนโลหะโดยทดสอบสมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีและฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี จากนั้นทำการทดสอบกับไอออนโลหะด้วยการสังเกตสีที่เปลี่ยนแปลงของโมเลกุลเซนเซอร์ที่จับกับไอออนโลหะเป็นสารเชิงซ้อน โดยที่สีที่เกิดขึ้นเกิดจากการส่องสารละลายเซนเซอร์ทดสอบภายใต้รังสียูวี ศึกษาสมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ที่สังเคราะห์ในรูปแบบของสารละลายและฟิล์มบาง เนื่องจากผลของปัจจัยเหล่านี้มีผลโดยตรงต่อสมบัติทางแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ซึ่งเป็นข้อมูลที่สำคัญต่อการศึกษาความเป็นไปได้ในการประดิษฐ์ตัวตรวจจับเชิงเคมีที่สามารถนำมาใช้ได้จริงและอุปกรณ์อื่นที่มีโมเลกุลเซนเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นส่วนประกอบต่อไปในอนาคตเช่น OLED, solar cell เป็นต้น

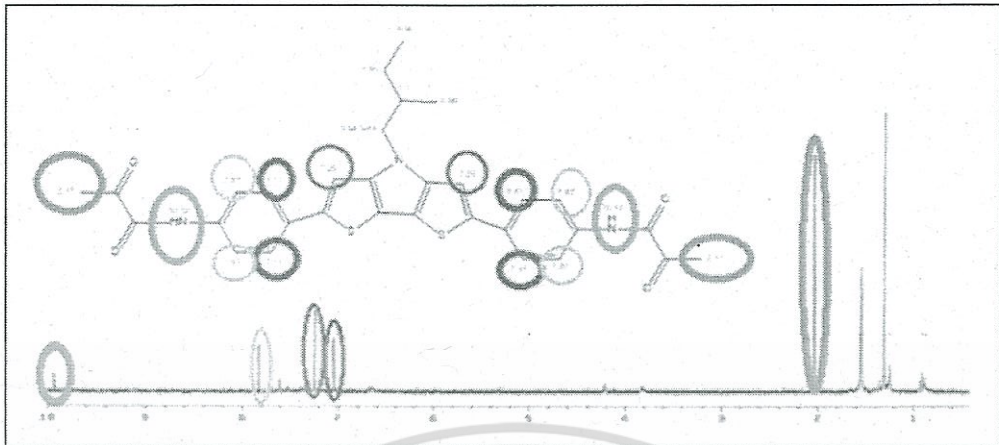
4.1 การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์

การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วยปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig, Suzuki coupling และ Bromination ปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig เป็นปฏิกิริยาการเกิดวงของหมู่โบรมีน (-Br) กับหมู่เอมีน (-NH₂) สารตั้งต้นไดไธโอฟิน (dithiophene) ที่มีหมู่โบรมีนที่เป็น leaving group ทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีน (-NH₂) โดยใช้พาราเดียม (Pd₂DBA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะที่เป็นเบส ปฏิกิริยาที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาการเกิดวงห้าเหลี่ยมเป็นไดไธโออินโนไพโรล (dithieno[3,2-b;2',3'-d]pyrrole; DTP) จากนั้นทำปฏิกิริยาโบรมิเนชัน (Bromination) เป็นปฏิกิริยาการต่อหมู่โบรมีนกับโมเลกุลไดไธโออินโนไพโรล เพื่อใช้เป็นหมู่ในการดำเนินปฏิกิริยาต่อไป ต่อมาทำปฏิกิริยา Suzuki Coupling เป็นปฏิกิริยาระหว่างหมู่โบรมีนกับโบรโรนิกแอซิด (B(OH)₃) โมเลกุลไดไธโออินโนไพโรลที่มีหมู่โบรมีนทำปฏิกิริยากับหมู่โบรโรนิก โดยมีพาราเดียม (Pd(PPh₃)₄) เป็นตัวเร่ง ในสภาวะที่เป็นเบส ปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยา Buchwald Hartwig เป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนหมู่เอมีนเป็นหมู่เอไมด์ โดยมีเทอริลเอมีนเป็นตัวเร่ง ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

4.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์

4.2.1 การวิเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

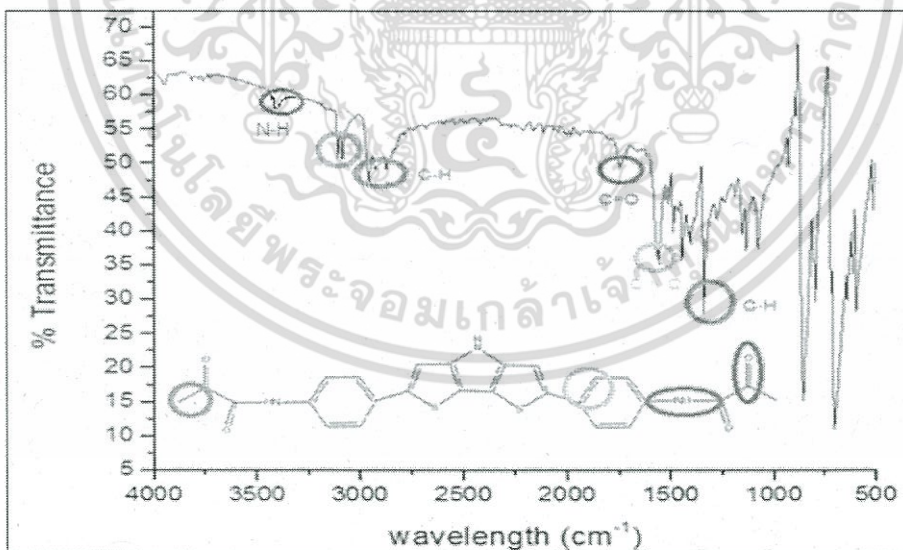
การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ข้างต้นได้ทำการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี โดยทำการวิเคราะห์ด้วย ¹H NMR ในสารละลายคลอโรฟอร์ม-ดีทีเรียม (CDCl₃)



ภาพที่ 4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

4.2.2 การวิเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นการหาค่าประกอบของโครงสร้างจากการเปลี่ยนแปลงการทรานซิชันของการสั่นและหมุนเพื่อยืนยันขั้นตอนการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันจากหมู่เอมีน (-NH) เป็นหมู่เอไมด์



ภาพที่ 4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

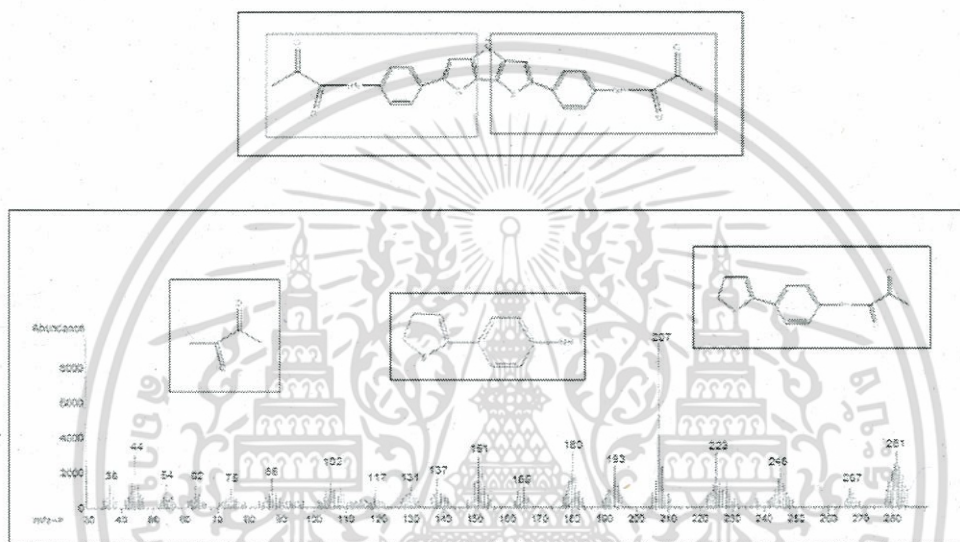
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโมเลกุลเซนเซอร์ โดยทำการยืนยันการมีอยู่ของหมู่เอไมด์ ซึ่งสามารถบอกร่องค์ประกอบของโครงสร้างได้ดังนี้ 1325.28 cm^{-1} (C-H bend), 1648.96 cm^{-1} (C=C bend), 1744.27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

cm^{-1} (C=O bend), 3125.26 cm^{-1} (C-H stretch), 3442.67 cm^{-1} (N=H) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีมีลักษณะที่สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลเซนเซอร์ที่ต้องการสังเคราะห์ขึ้น

4.2.3 การวิเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปีแสดงดังที่ ภาพที่ 4.3 เป็นการยืนยันโครงสร้างโมเลกุลที่สังเคราะห์ได้จากการแตกตัวของโมเลกุลเซนเซอร์แสดงเป็นค่ามวลต่อประจุ (m/z)



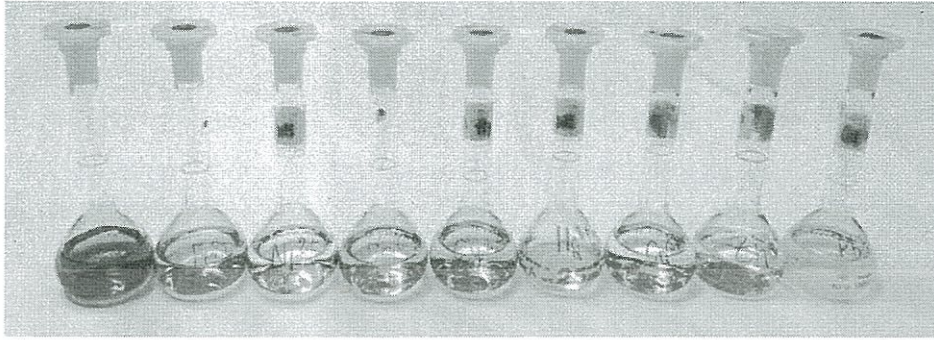
ภาพที่ 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรสโกปี

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์ เป็นการศึกษาการแตกตัวของโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อเป็นการยืนยันผลของการสังเคราะห์ พบว่าโมเลกุลมีการแตกตัวที่หมู่เอไมด์ของโมเลกุล DTP มีค่า m/z เท่ากับ 102 หลังจากการแตกออกของหมู่เอมีนทำให้โมเลกุลมีลักษณะสมมาตรและเกิดการแตกตัวของโมเลกุลมีค่า m/z เท่ากับ 267 จากนั้นเกิดการแตกตัวของหมู่คาร์บอกซิเลต ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) ที่ค่า m/z เท่ากับ 54 และโมเลกุลที่เหลือมีค่า m/z เท่ากับ 223

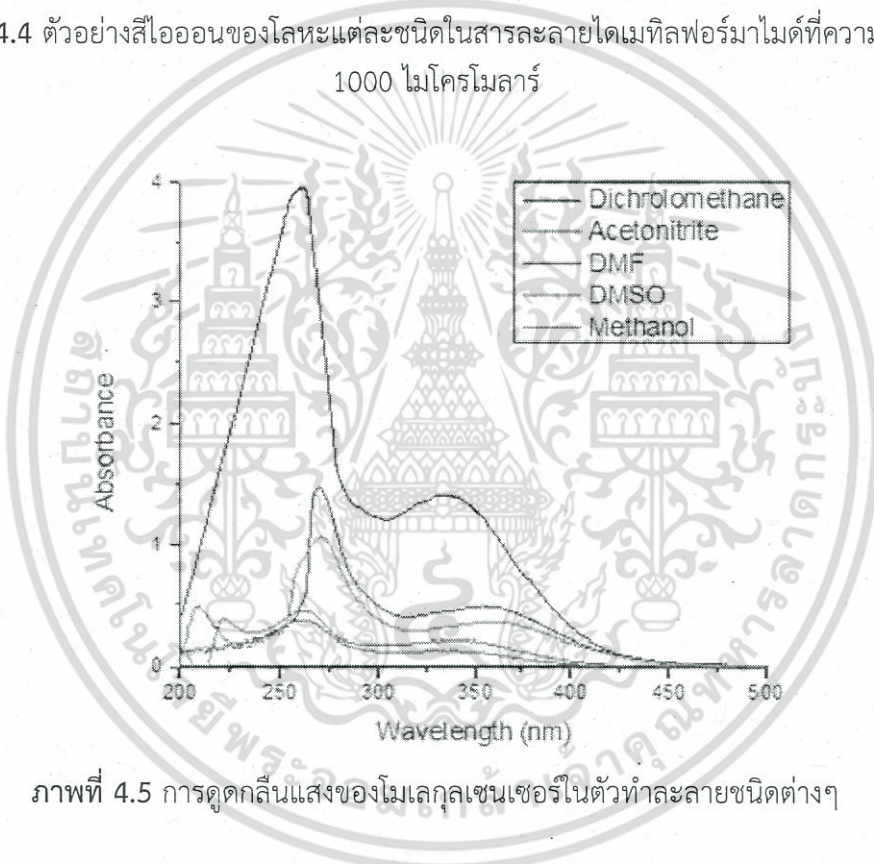
4.3 การวิเคราะห์เชิงแสงของโครงสร้างโมเลกุลเซนเซอร์

4.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy

การทดสอบการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวทำละลายที่มีต่อค่าการดูดกลืนแสงของสาร A โดยทดสอบในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ Dimethylsulfoxide (DMSO), Dimethylformamide (DMF), Dichloromethane, Methanol และ Acetonitrile



ภาพที่ 4.4 ตัวอย่างสีไอออนของโลหะแต่ละชนิดในสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ที่ความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลาร์

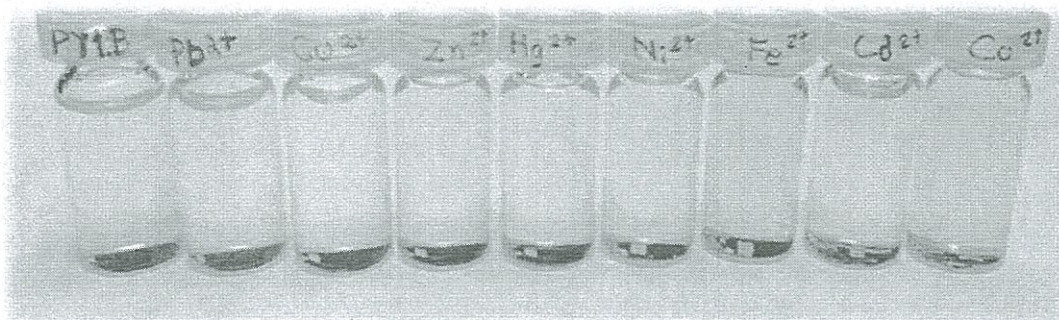


ภาพที่ 4.5 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ

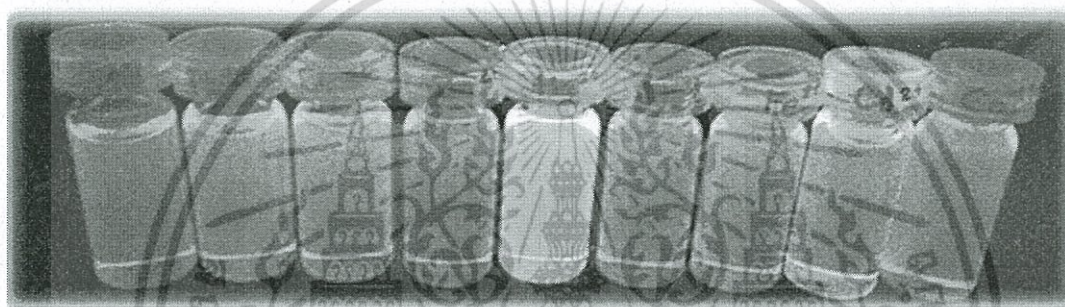
4.3.2 การทดสอบการตรวจจับกับไอออนโลหะของโมเลกุลเซนเซอร์ภายใต้แสงยูวี

การทดสอบการตรวจจับกับไอออนโลหะเป็นการทดสอบเพื่อต้องการทราบว่าโมเลกุลเซนเซอร์ที่สังเคราะห์สามารถตรวจจับกับโลหะได้ โดยการทดลองนี้ใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เป็นตัวทำละลาย ในการทดสอบความสามารถในการตรวจจับไอออนโลหะ โดยการเปรียบเทียบสีที่เปลี่ยนแปลงทั้งก่อนและหลังจากการทดสอบภายใต้รังสียูวีที่มีความยาวคลื่น 364 และ 254 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.6 สีของโมเลกุลเซนเซอร์เมื่อผสมกับไอออนโลหะชนิดต่างๆก่อนทดสอบภายใต้รังสียูวี



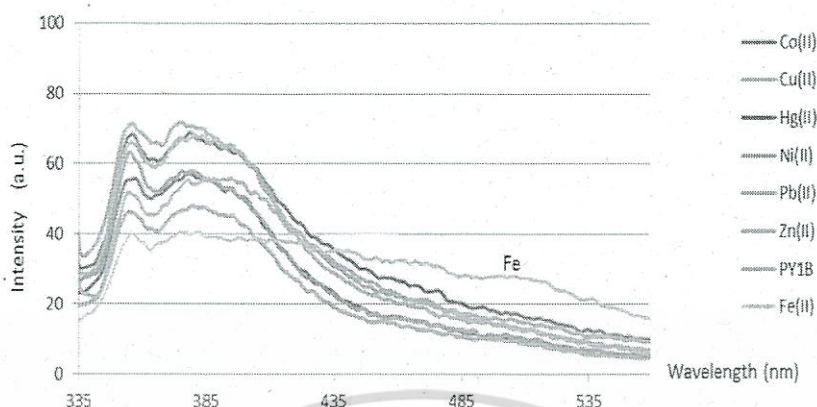
ภาพที่ 4.7 สีของโมเลกุลเซนเซอร์เมื่อผสมกับไอออนโลหะชนิดต่างๆหลังทดสอบภายใต้รังสียูวี

จากภาพที่ 4.6 และ 4.7 การทดสอบการตรวจจับไอออนโลหะของโมเลกุลเซนเซอร์พบว่าสามารถตรวจจับโลหะได้จริงสังเกตจากสีที่เปลี่ยนแปลงเทียบกันระหว่างสีก่อนและหลังภายใต้รังสียูวี ซึ่งสารดังกล่าวสามารถตรวจจับไอออนปรอทได้ดีที่สุดในช่วงความยาวคลื่น 364 นาโนเมตร โดยพบว่าสีของสารเปลี่ยนเป็นสีเขียวอย่างชัดเจนซึ่งสามารถอธิบายได้ตามทฤษฎีของ Hard Soft Acid Base เนื่องจากไอออนปรอท (Hg^{2+}) มีขนาดอะตอมใหญ่และโพลาไรซ์ได้ง่ายจัดเป็น soft acid ซึ่งชอบเกิดอันตรกิริยาและสร้างพันธะ (bond binding) กับอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ที่เป็น soft base เช่น อะตอมไนโตรเจน ที่มีขนาดใหญ่และมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง นอกจากนี้ยังพบว่าสารดังกล่าวสามารถตรวจจับไอออนของแคดเมียมได้ในช่วงความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ซึ่งมีสีที่เปลี่ยนไปเป็นสีเขียวอ่อน

4.3.3 การทดสอบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

ฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนระหว่างโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนโลหะที่ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์แสดงในภาพที่ 4.8 เป็นการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะเมื่อถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตร โดยทำการเปรียบเทียบความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ความยาวคลื่น 460 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

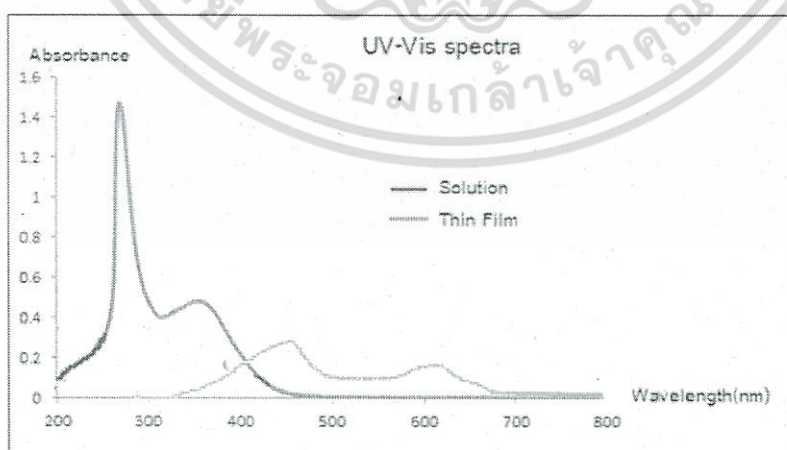


ภาพที่ 4.8 กราฟฟลูออเรสเซนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะที่ความเข้มข้น 200 ไมโครโมลาร์

เมื่อพิจารณาการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงความยาวคลื่น 460 นาโนเมตรพบว่า การเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลเซนเซอร์กับไอออนโลหะมีความจำเพาะเจาะจงในการจำแนกได้ดีในไอออนเหล็ก รองลงมาคือไอออนปรอท โดยความเข้มข้นของไอออนเหล็กและปรอทเพิ่มขึ้นจะทำให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้นด้วย

4.3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปของสารละลายและฟิล์มบาง

การศึกษาค่าแถบพลังงานของสารโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปของสารละลายและฟิล์มบาง เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการใช้ออกแบบอุปกรณ์ทางแสงต่อไป พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์มีลักษณะการดูดกลืนแสงที่คล้ายกัน โดยแตกต่างกันเฉพาะตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้น มาจากผลของตัวทำละลายในสารละลาย โดยค่าการดูดกลืนแสงในรูปสารละลายมีความเข้มของแสงมากกว่า โดยค่าแถบพลังงานของโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปฟิล์มบางมีค่าประมาณ 2.7 eV ดังภาพที่ 4.9

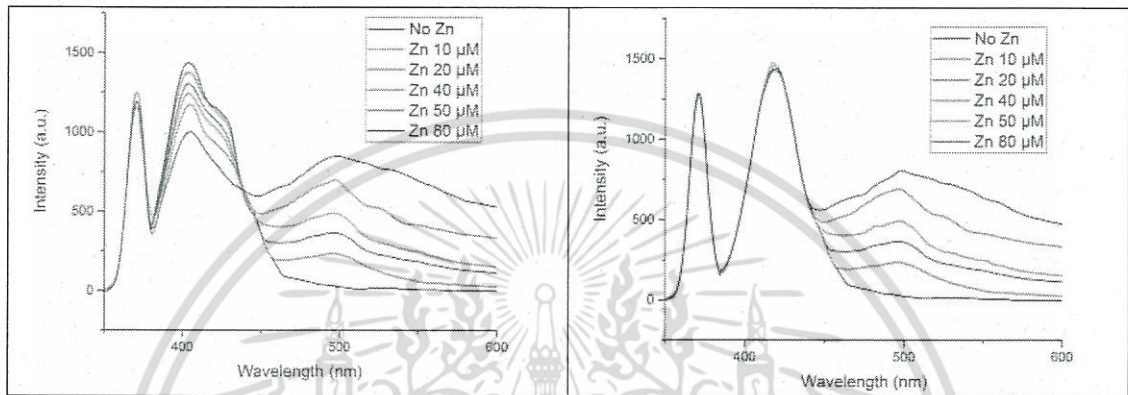


ภาพที่ 4.9 การดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปของสารละลายและฟิล์มบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การศึกษาผลของอนุภาคแม่เหล็กนาโนในโมเลกุลเซนเซอร์

ได้ศึกษาการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยพอลิเมทิลอะคริเลต (PMA) ที่ขนาด 200 นาโนเมตรมาทำการยึดติดการโมเลกุลเซนเซอร์ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับโลหะ และไปทดสอบลักษณะทางการเปล่งแสงโดยการนำไปจับกับไอออนสังกะสี ที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy) และเปรียบเทียบความเข้มสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงไปโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอกในการรวมกลุ่มของอนุภาคแม่เหล็กนาโนไว้ที่จุดตรวจวัด

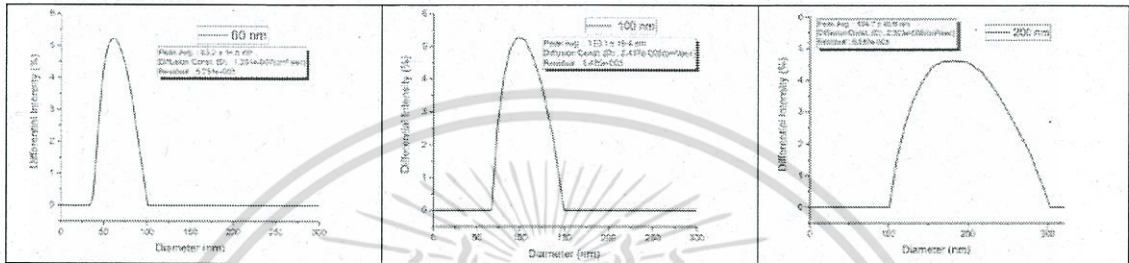


ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงลักษณะการเปล่งแสงของ (a) อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโมเลกุลเซนเซอร์จับกับไอออนสังกะสี ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยไม่ใช้สนามแม่เหล็กภายนอก (b) ใช้สนามแม่เหล็กภายนอกรวมกลุ่มอนุภาคไว้ที่จุดตรวจวัด

จากกราฟพบว่าในช่วงความยาวคลื่นที่ 370 นาโนเมตร คือแสงที่เปล่งออกมาจากเครื่องกำเนิดแสง การเปล่งแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ มีการเปล่งแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 400 ถึง 427 นาโนเมตร และช่วงที่เป็นพีคที่เกิดจากการจับของไอออนสังกะสี ที่ 497 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.10(a) เมื่อพิจารณาจากความเข้มข้นของไอออนสังกะสี ที่เพิ่มขึ้นพบว่าพีคของสารโมเลกุลเซนเซอร์ ลดลงตามความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับพีคของไอออนสังกะสีที่สูงขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะเมื่อไอออนสังกะสีเข้าจับกับโมเลกุลเซนเซอร์ ทำให้เกิดกลไกการส่งผ่านของอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่ออิเล็กตรอนถูกส่งต่อไปยังไอออนสังกะสีทำให้การปลดปล่อยพลังงานลดลงไปอยู่ที่ช่วงความยาวคลื่นที่สูงกว่า การเปล่งแสงจึงเปลี่ยนไปเกิดที่บริเวณช่วง 500 นาโนเมตรมากขึ้น ตามความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่มากขึ้น ทั้งนี้เมื่อพิจารณาที่ช่วงความยาวคลื่นที่ 450 นาโนเมตรจะพบว่าค่าความเข้มข้นของแสงช่วงนี้ไม่ได้ลดลงตามพีคของโมเลกุลเซนเซอร์ ซึ่งเกิดจากการที่ไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้นมาก ไปมีผลกับการเกาะกลุ่มกันเองของอนุภาคแม่เหล็กทำให้พีคของโมเลกุลเซนเซอร์เลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการรวมกลุ่มของอนุภาคแม่เหล็กโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก พบว่าเมื่อรวมกลุ่มอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่จับด้วยไอออนสังกะสีไว้ที่จุดตรวจวัด ดังรูปที่ 4.10 (b) ทำให้พีคของโมเลกุลเซนเซอร์เลื่อนไปทางที่ความยาวคลื่นมาก รูปลักษณะของสัญญาณเปลี่ยนแปลงไปโดยมีลักษณะ

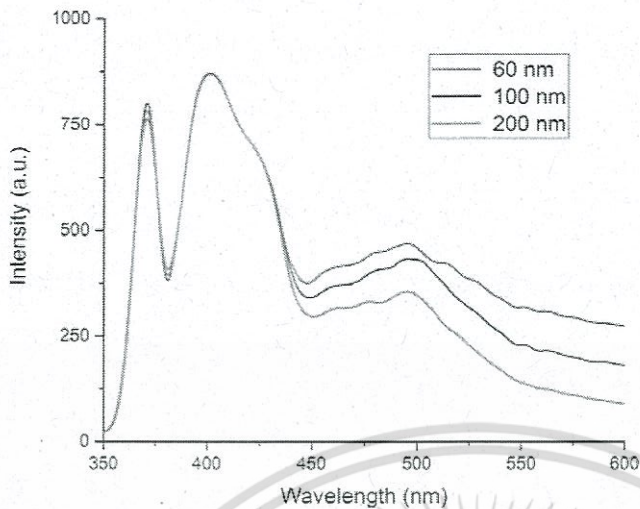
แบนเข้าข้างมากขึ้นและความเข้มของสัญญาณไม่ลดลงตามความเข้มข้นเมื่อเปรียบเทียบกับแบบไม่ใช้สนามแม่เหล็กภายนอกรวมกลุ่มอนุภาค ในกรณีนี้เกิดจากการที่อนุภาคมารวมกลุ่มกันทำให้เกิดโอกาสที่การปลดปล่อยพลังงานแสงจะเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเส้นทางการไหลของอิเล็กตรอนถูกเปลี่ยนแปลงจากการยึดติดกันของอนุภาคแม่เหล็ก

นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของอนุภาคแม่เหล็กโดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของอนุภาคต่อมอนอเมอร์เป็น 1:100 3:100 และ 5:100 ซึ่งได้อนุภาคที่มีขนาดประมาณ 60 100 และ 200 นาโนเมตรตามลำดับ



ภาพที่ 4.11 การกระจายตัวของอนุภาคขนาด (a) 60 นาโนเมตร (b) 100 นาโนเมตร (c) 200 นาโนเมตร

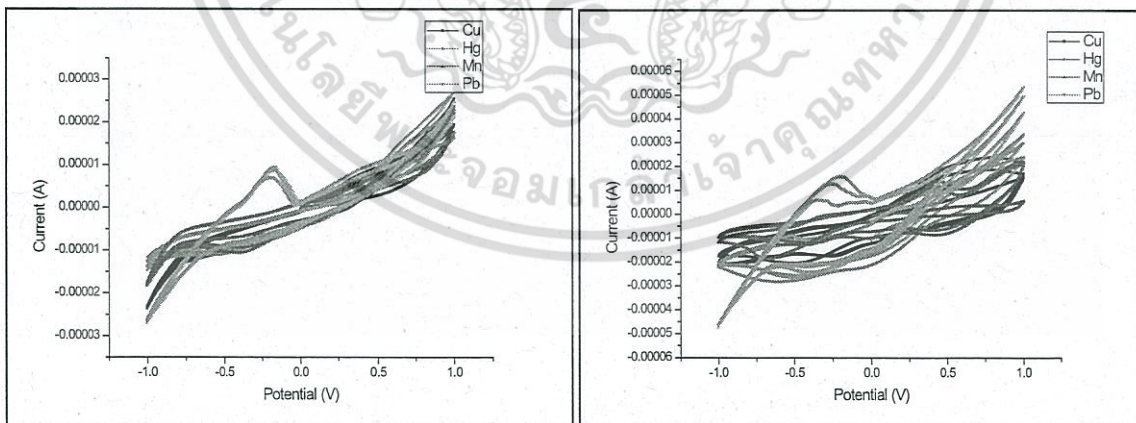
การเปลี่ยนขนาดของอนุภาคแม่เหล็กเพื่อดูความเปลี่ยนแปลงต่อสัญญาณของไอออนสังกะสีที่เกิดขึ้น พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า จะปลดปล่อยสัญญาณแสงออกมาได้มากกว่า ดังภาพที่ 4.12 จะเห็นว่าที่ความยาวคลื่นที่ 497 นาโนเมตร อนุภาคแม่เหล็กขนาด 60 นาโนเมตร จะมีความเข้มสัญญาณมากกว่าอนุภาคแม่เหล็กขนาด 100 และ 200 นาโนเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นเพราะว่าพื้นที่ผิวที่มากขึ้นในอนุภาคที่มีขนาดเล็กลง ทำให้อนุภาคสามารถจับสารไอออนสังกะสีได้มากขึ้น สัญญาณจึงสูงขึ้น



ภาพที่ 4.12 กราฟแสดงลักษณะการเปล่งแสงของอนุภาคแม่เหล็กนาโนที่เคลือบด้วยโมเลกุลเซนเซอร์ จับกับไอออนสังกะสีที่มีความเข้มข้น 20 ไมโครโมลาร์

4.5 การสร้างต้นแบบขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (Ion-Selective electrode, ISE)

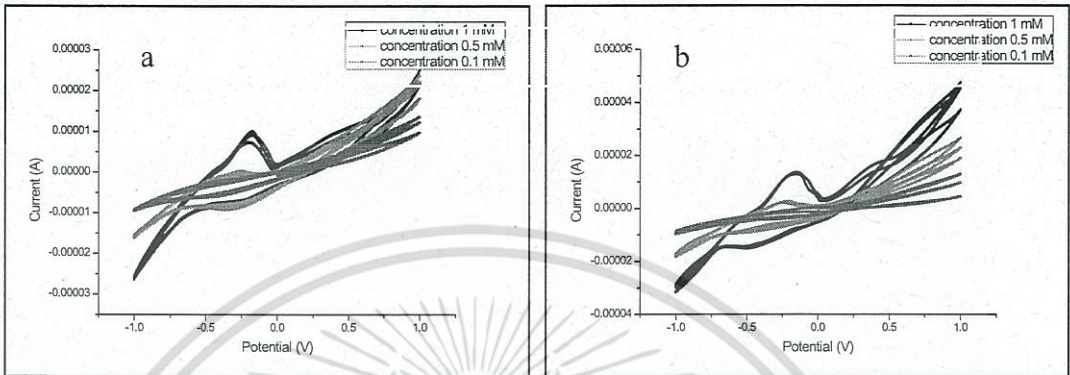
การสร้างขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนจากโมเลกุลเซนเซอร์และการวิเคราะห์ผลด้วย cyclic voltammetry มีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนที่มีความจำเพาะต่อโลหะ และหาโลหะที่มีความจำเพาะต่อขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนที่สร้างขึ้น จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนที่สร้างขึ้นมีความจำเพาะต่อปรอท (Pb) ในภาพที่ 4.13 a เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าเปล่า (blank electrode) ในภาพที่ 4.13 b ซึ่งมีการตอบสนองต่อโลหะหนักทุกตัวที่ทำการวัด โดยในการวัดใช้สารละลายโลหะหนักที่มีความเข้มข้นเดียวกันคือ 1 มิลลิโมลาร์



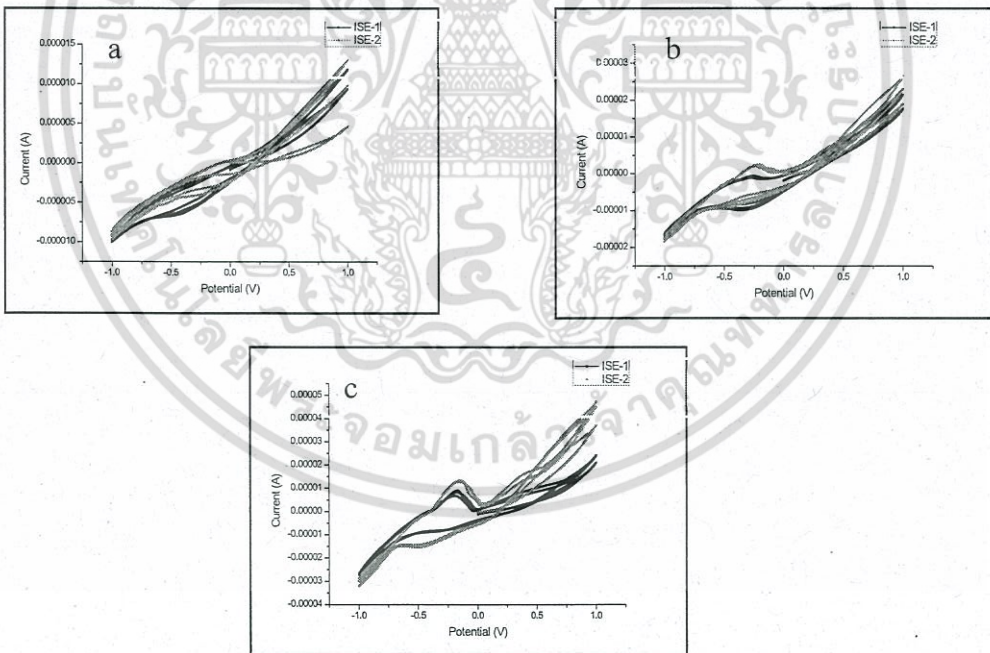
ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Potential (V) และ Current (A) จาก cyclic voltammetry (a) Ion-Selective electrode และ (b) blank electrode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการทดลองได้ทำการใช้ ISE 2 (ISE-1 และ ISE-2) ขั้วที่มีการสร้างในเงื่อนไขเดียวกัน เพื่อทำการดูค่าสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายที่ทำการวัด โดยความเข้มข้นของสารละลายคือ 0.1, 0.5 และ 1 มิลลิโมลาร์ดังแสดงในภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Potential (V) และ Current (A) จาก cyclic voltammetry เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลาย Pb (a) ISE-1 และ (b) ISE-2



ภาพที่ 4.15 การเปรียบเทียบกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Potential (V) และ Current (A) จาก cyclic voltammetry ของขั้ว ISE-1 และ ISE-2 ของไอออน Pb ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างกัน (a) 0.1 มิลลิโมลาร์, (b) 0.5 มิลลิโมลาร์และ (c) 1 มิลลิโมลาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก ภาพที่ 4.14 และ ภาพที่ 4.15 พบว่า เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นค่าสัญญาณที่ได้มีค่ามากขึ้น ด้วย และขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนทั้งสองขั้วที่สร้างขึ้นในเงื่อนไขเดียวกัน มีแนวโน้มของสัญญาณที่ได้ไปในทางเดียวกันแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออนที่สร้างขึ้นมีการตอบสนองต่อไอออนของโลหะหนักตะกั่ว (Pb) โดยค่าสัญญาณเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโลหะหนักมากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาและออกแบบโครงสร้างฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ที่ใช้ตรวจวัดไอออนของโลหะ ประกอบด้วยการสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างและเชิงแสง ตลอดจนศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการนำโมเลกุลเซนเซอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นไปสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (ion selective electrode) หรือเป็นอุปกรณ์ทางแสงที่น่าสนใจต่อไปในอนาคต

การสังเคราะห์โมเลกุลเซนเซอร์ เป็นการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Buchwald-Hartwig, Suzuki Coupling และ Bromination โดยโมเลกุลเซนเซอร์ ประกอบด้วย DTP เป็นส่วนของฟลูออโรฟอร์ หมู่ฟังก์ชันเอไมด์เป็นส่วนไอออนฟอราทาหน้าที่ดักจับไอออนโลหะและเชื่อมด้วยโมเลกุลอะโรมาติก จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR) และเทคนิคแมสสเปกโตรสโกปี (MS) ของสารที่สังเคราะห์ในแต่ละขั้นตอน

การวิเคราะห์เชิงแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในตัวทำละลายชนิดต่างๆพบว่าการตอบสนองเนื่องจากสภาพขั้วที่แตกต่างกันในตัวทำละลายแต่ละตัว ทำให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งของกราฟการดูดกลืนแสงของสารดังกล่าว ไปยังตำแหน่งย่านที่มีพลังงานสูงกว่า (Red Shift) นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาความเฉพาะเจาะจงในการตรวจจับไอออนโลหะชนิดต่างๆของโมเลกุลเซนเซอร์โดยได้ทำการเปรียบเทียบสีที่เปลี่ยนแปลงของโมเลกุลเซนเซอร์เมื่อตรวจจับกับไอออนโลหะชนิดต่างๆภายใต้รังสียูวี ที่ความยาวคลื่นสั้น (254 nm) และความยาวคลื่นยาว (364 nm) พบว่าโมเลกุลเซนเซอร์สามารถตรวจจับกับไอออนโลหะได้จริง กล่าวคือในช่วงความยาวคลื่นยาวสามารถตรวจจับกับไอออนปรอทได้ดีที่สุด และในช่วงความยาวคลื่นที่สั้นกว่าสามารถตรวจจับกับไอออนแคดเมียมได้ดีที่สุด

ในการวิเคราะห์เชิงแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรสโกปี เป็นการศึกษาความสามารถตรวจจับความจำเพาะต่อไอออนโลหะ พบว่า สารโมเลกุลเซนเซอร์สามารถตรวจจับกับไอออนเหล็กได้ดีที่สุดที่ความยาวคลื่น 460 nm โดยวัดจากค่าความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนต์ที่เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นดังกล่าว และสามารถตรวจจับกับไอออนปรอทได้ดีรองลงมา มีค่าเฉพาะเจาะจงในการตรวจจับกับไอออนโลหะ (Selectivity) ได้ดีในระดับหนึ่งแต่อาจจะต้องปรับปรุงโครงสร้างเพื่อให้มีค่าเฉพาะเจาะจงในการตรวจจับมากกว่านี้ นอกจากการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างและเชิงแสงแล้ว งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงแสงของโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปแบบที่แตกต่างกัน 2 แบบ คือ ในรูปของสารละลายและรูปของฟิล์มบาง โดยใช้เทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปี เพื่อต้องการทราบถึงค่าความแตกต่างของระดับชั้นพลังงาน (Energy Gap) ของโมเลกุลเซนเซอร์ เพื่อใช้ข้อมูลดังกล่าวในการนำโมเลกุลเซนเซอร์เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์ทางแสงที่น่าสนใจต่อไป พบว่าโมเลกุลเซนเซอร์ในรูปฟิล์มบางมีค่าแถบพลังงานประมาณ 2.7 eV

การศึกษากการตรวจวัดสัญญาณแสงและการเพิ่มระดับสัญญาณแสงด้วยการรบกวนภาคนี้ไว้ที่จุดตรวจวัดด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก โดยใช้ไอออนสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าสัญญาณการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปล่งแสงของโมเลกุลเซเนเซอร์จะลดลงตรงข้ามกับความเข้มข้นของไอออนสังกะสีที่เพิ่มขึ้น เมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอกมารวบรวมที่จุดตรวจวัด พบว่าสัญญาณการเปล่งแสงของโมเลกุลเซเนเซอร์ไม่ได้ลดลงตามความเข้มข้นของไอออน นอกจากนี้สัญญาณของไอออนสังกะสียังเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เป็นเพราะว่าการใช้สนามแม่เหล็กภายนอกทำให้อนุภาคแม่เหล็กเกิดการรวมกลุ่มซึ่งมีผลทำให้สารเซเนเซอร์กับไอออนมีการปรับเปลี่ยนการส่งผ่านอิเล็กตรอน ทำให้ส่งผ่านพลังงานได้น้อยลงเมื่อถูกแสงย่านความยาวคลื่นที่ 365 นาโนเมตรกระตุ้น และเมื่อทำการใช้อุณหภูมิขนาดต่างกันในการช่วยเพิ่มสัญญาณแสงจากการรวบรวมด้วยสนามแม่เหล็ก พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กที่ 60 นาโนเมตร จะมีสัญญาณการเปล่งแสงที่สูงกว่าในขณะที่อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ที่ 100 และ 200 นาโนเมตร จะได้สัญญาณการเปล่งแสงที่ต่ำกว่า ตามลำดับ เนื่องจากการที่อนุภาคมีขนาดเล็กลงทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น สัญญาณของไอออนสังกะสีที่จับอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจึงสูงกว่า จากผลการทดลองทั้งหมดทำให้ทราบว่าเราสามารถเพิ่มสัญญาณการเปล่งแสงในการตรวจวัดฟลูออเรสเซนซ์ได้โดยใช้สนามแม่เหล็กรวบรวมอนุภาคแม่เหล็กฟลูออเรสเซนซ์เซเนอร์ไว้ที่จุดตรวจวัดและการลดขนาดของอนุภาค

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลเซเนเซอร์ สามารถเกิดอันตรกิริยากับไอออนของโลหะที่มีความน่าสนใจได้ และมีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของโลหะแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน และสามารถนำมาประกอบเป็นขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน จึงเป็นอีกทางเลือกที่สามารถนำสารดังกล่าวไปประดิษฐ์เป็นฟลูออเรสเซนซ์เซเนเซอร์ หรือนำไปเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์เชิงแสงได้ต่อไป

บทที่ 6
สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

เอกสารผลงานวิจัยที่ได้รับจากการทำโครงการวิจัย

1. ต้นแบบขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (Ion-Selective Electrode) สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้า working electrode ที่มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะ
2. A Study and Characterization of Photophysical Properties of Fluorene derivative Thin Flim. Key Engineering Materials Vols. 675-676 (2016) pp 201-204.
3. Novel Derivative of Amide Chemosensor: Metal Ions Detection. Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 proceeding pp 892-894.

การนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ

1. Magnetic Valves On Demand based on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Microfluidic Flow Control Systems. 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014) 26-28 November, 2014
2. Novel Derivative of Amide Chemosensor: Metal Ions Detection. Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON). 21-23 January 2015

เอกสารอ้างอิง

- [1] ณรงค์ วุทธเสถียร. “การปรับน้ำสำหรับอุตสาหกรรม.” พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: บริษัท ประชาชน จำกัด 2540.
- [2] ทวีวงศ์ ศรีบุรี. “การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อม.” พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ หมายด์ พับลิชชิ่ง จำกัด 2541
- [3] นันทินิตย์ วานิชชีวะ. “การออกแบบเซนเซอร์เพื่อใช้ตรวจวัดไอออนโลหะเชิงคุณภาพและปริมาณ ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี.” ในวารสารวิทยาศาสตร์ มศว ปีที่ 27 ฉบับที่ 27, หน้า 241-262, 2554.
- [4] วรชาติ วิศวะพัฒน์. “เทคโนโลยีการบำบัดดินปนเปื้อนโลหะหนักด้วยวัสดุฟอสเฟต.” นครปฐม: คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลนครปฐม 2555.
- [5] A.-Hui Lu, E. L. Salabas and F. Schüth. “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 46, 1222-1244, 2007.
- [6] A. K.A. Almeida, J. M.M. Dias, Ana Julia C. Silvaa, D. P. Santos, M. Navarro, J. Tonholoa, M. O.F. Goulart, A. S. Ribeiro, “Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate”, *Electrochimica Acta.* Vol. 122, 2014, pp. 50–56, 2014
- [7] A. Yamaguchi, Y. Amino, K. Shima, S. Suzuki, T. Yamashita, N. Teramae, “Local environments of coumarin dyes within mesostructure silica surfactant nanocomposites”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 3910-3916, 2006.
- [8] B. Valeur and I Leray. “Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition”, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 205, 2000, pp. 3–40 ,2000.
- [9] B. Wang, J. Hai, Z. Liu, Q. Wang, Z. Yang and S. Sun. “Selective Detection of Iron(III) by Rhodamine-Modified Fe₃O₄ Nanoparticles”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 49, pp. 4576–4579, 2010.
- [10] B. Zhang, B. Chen, Y. Wang, F. Guo, Z. Li, D. Shi, “Preparation of highly fluorescent magnetic nanoparticles for analytes-enrichment and subsequent biodetection”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 353, pp. 426–432, 2011.
- [11] C. M. Sorensen, in *Nanoscale Materials in Chemistry* (Ed.: K. J. Klabunde), John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 169, 2001.
- [12] D. Liu, J. Qin, X. Liu, H. He, J. Chen and G. Yang, “4-Amino-1,8-Naphthalimidebased Fluorescent Sensor with High Selectively and Sensitivity for Zn²⁺ Imaging in Living Cells”, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 43, pp. 173-178, 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [13] D. Masilamani, M.E. Lucas, G.S. Hammond, "Ionophores as reagents for detecting Ions", AlliedSignal Inc. 1995.
- [14] E.S. Forzani, H. Zhang, W. Chen and N. Tao. "Detection of Heavy Metal Ions in Drinking Water Using a High-Resolution Differential Surface Plasmon Resonance Sensor", *Talanta*. Vol. 39, pp. 1257-1262, 2005.
- [15] F.Wang, S.W. Nam, Z. Guo, S. Park, J.Yoon, " A new rhodamine derivative bearing benzothiazole and thiocarbonyl moieties as a highly selective fluorescent and colorimetric chemodosimeter for Hg^{2+} ." *Sensors and Actuators B*, Vol. 161, pp. 948-953, 2012.
- [16] F. Y. Wu, Y. Q. Zhao, Z. H. Ji and Y. M. Mu, "A highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemodosimeter for Hg^{2+} in Neutral Aqueous Solution", *Journal of Fluorescence*, Vol. 17, pp. 460-465, 2007.
- [17] G. Koeckelberghs, L. D. Cremer, W. Vanormelingen, W. Dehaen, T. Verbiest, A. Persoons and C. Samyn, "Improved synthesis of N-alkyl substituted dithieno[3,2-b:2'3'-d]pyrroles", *Tetrahedron*, Vol. 61, pp 687-691, 2005.
- [18] G.L. Miessler, *Inorganic Chemistry*. 3rd ed, Pearson Education, 2004.
- [19] H. Nam, M. Jeong, O. Sohn, J. I. Rhee, J. Oh, Y. Kim and S. Lee, "Synthesis of phenanthroline derivative by Suzuki coupling reaction and the use of its ruthenium complex as an optical pH sensor", *Inorganic Chemistry Communication*, Vol. 10, pp. 195-198, 2007.
- [20] H. Nishikiori, T. Fujii, "Molecular forms of rhodamine B in dip-coated thin films", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, pp. 3680-3687, 1997.
- [21] H. G. Li, Z. Y. Yang and D. D. Qin, "A New Schiff-Base Type Selective Fluorescent Chemosensor for Cu^{2+} ", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 12, pp. 494-497, 2009.
- [22] H. Kim, S. Park, S. Yoon and J. Kim, "FRET-derived retiometric fluorescence sensor for Cu^{2+} ", *Tetrahedron*, Vol. 64, pp. 294-300, 2008.
- [23] H. W. Liu, Y. T. 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, pp. 903-908, 2009.
- [24] J. Du, J. Fan, X. Peng, P. Sun, J. Wang, H. Li, S. Sun, " A new fluorescent chemodosimeter for Hg^{2+} : selectivity, sentivity, and resistance to cys and gsp." *Organic Letters*, Vol. 12, pp.476-479, 2010.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [25] Jesus L. Pablos, Saturnino Ibeas, Asuncion Munoz, Felipe Serna, Felix C. Garcia, Jose M. Garcia, "Solid polymer and metallogel networks based on a fluorine derivative as fluorescent and colorimetric chemosensors for Hg(II)", *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 79, pp. 14-23, 2014.
- [26] J. Kralova, Z. Keijik, T. Briza, T. Briza, P. Pouckova, A. Kral, P. Martasek, V. Kral, "Porphyrin-cyclodextrin conjugates as a nanosystem for versatile drug delivery and multimodal cancer therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 53, pp. 128-138, 2010.
- [27] K. Hara, K. Miyamoto, Y. Abe, M. Yanagida, "Electron transport in coumarrin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes", *The Journal of Physical C B*, Vol. 109, pp. 23776-23778, 2005.
- [28] 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, pp. 5915-5917, 2008.
- [29] K. Ogawa and S. C. Rasmussen, "A Simple and Efficient Route to N-Functionalized Dithieno[3,2-b:2'3'-d]pyrroles: Fused-Ring Building Blocks for New Conjugated Polymeric Systems", *JOC Article*, Vol. 68, pp. 2921-2928, 2003.
- [30] L. G.Bach, Md. Rafiqul Islam, J. T. Kim, S. Y. Seo, K. T. Lim. "Encapsulation of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization", *Applied Surface Science*. Vol. 258, pp. 2959-2966, 2012.
- [31] L. Liu, D. Zhang, G. Zhang, J. Xiang, D. Zhu, "Highly selective ratiometric fluorescence determination of Ag⁺ based on a molecular motif with one pyrene and two adenine moieties", *Organic Letters*, Vol.10, pp. 2271-2274, 2008.
- [32] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi and M. Micheloni, "New fluorescent chemosensors for metal ions in solution", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 256, pp. 170-192, 2012.
- [33] M. Harada, "Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution", *Critical Reviews in Toxicology*, Vol. 25, pp. 1-24, 1995.
- [34] M. Shahid, S. Razi, P. Srivasta, R. Ali, B. Maiti and A. Misra, "A useful scaffold based on acenaphthene exhibiting Cu²⁺ induced excimer fluorescence and sensing cyanide via Cu²⁺ displacement approach", *Tetrahedron*, Vol. 68, pp. 9076-9084, 2012.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [35] M. Sonntag, P. Stroehriegl, "Novel 2,7-Linked carbazole trimmers as model compounds for conjugated carbazole polymers", *Chemistry Materials*, Vol. 16, pp. 4736-4742, 2004.
- [36] N. Narayanaswamy and T. Govindaraju, "Aldazine-based colorimetric sensors for Cu^{2+} and Fe^{3+} ", *Sensors and actuator B*, Vol. 161, pp. 304-310, 2012.
- [37] N. Wanichacheva, M. Sirirumpoonthum, A. Kamkaew, K. Grudpon, "Dual optical detection of a novel selective mercury sensor based on 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3,diazolyl subunits." *Tetrahedron Letters*, Vol. 50, pp.1783-1786, 2009
- [38] N. Agarwal, P.K. Nayak, F. Ali, M.P. Patankar, K.L. narasimshan, N. Periasamy, "Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: new molecules for blue OLED", *Synthetic Metals*, Vol.161, pp. 466-473, 2011.
- [39] P.B. Tchounwou, W.K. Ayensu, N. Ninashvili, D. Sutton, "Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health", *Environmental Toxicology*, Vol. 18, pp. 149-175, 2003.
- [40] P. Grandjean, P. Weihe, R.F. White, F. Debes, "Cognitive performance of children prenatally exposed to 'safe' levels of methylmercury", *Environmental Research*, Vol.77, pp. 165-172, 1998.
- [41] P. Thanakit, T. Chodjarusawad, P. Chittratan, S. Pratontep and D. Phromyothin, "A study of fluorescent chemosensor for Fe(II) based on cyanoacrylic derivatives", *Advanced Materials Research*, Vol. 802, pp. 94-98, 2013.
- [42] P. Kwan Lo and M. Shing Wong, "Extended Calix[4]arene-Based Receptors for Molecular Recognition and Sensing", *Sensors*, 8(9), 5313-5335, 2008.
- [43] Qiu, J., Zhou, Y., Chen, H., & Lin, J. -M., "Immunomagnetic separation and rapid detection of bacteria using bioluminescence and microfluidics", *Talanta*, vol.79, pp.787-795, 2009
- [44] S. Arimori, M.L. Bell, C.S. Oh, T.D. James, "A modular fluorescence intramolecular energy transfer saccharide sensor", *Organic Letters*, Vol.4, pp. 4249-4251, 2002.
- [45] S.C. Rasmussen, Sean J. Evenson "Dithieno[3,2-b: 2',3'-d]pyrrole-based materials: Synthesis and application to organic electronics", *Polymer Science*, Vol. 38, pp. 1773-1804, 2013.

เอกสารอ้างอิง

- [46] S.H. Kim, J.S. Kim, S.M. Park, S.K. Chamg, “Hg²⁺ selective OFF-ON and Cu²⁺ selective ON-OFF type fluoroionophore based upon cyclam”, *Organic Letters*, Vol. 8, pp. 371-374, 2006.
- [47] S.L. Gibbs, “Near infrared fluorescence for image-guided surgery”, Vol 2, No.3, 2012
- [48] S. Sierra-Bermúdeza, L.P. Maldonado-Camargob, F. Orange, M. J.-F. Guinelc, C. Rinaldi, “Assessing magnetic nanoparticle aggregation in polymer melts by dynamic magnetic susceptibility measurements”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 378, pp. 64–72, 2015.
- [49] S. Voss, R. Fischer, G. Jung, K-H. Wiesmuller, R. Brock, “A fluorescence-based synthetic LPS sensor”, *Journal of the American Chemical Society*. Vol.129, pp. 554-561, 2007.
- [50] T.D. Santos, A. Morandeira, S. Koops, A.J. Mozer, G. Tsekouras, Y. Dong, P. Wagner, G. Wallace, J.C. Earles, K.C. Gordon, D. Officer, J.R. Durrant, “Injection limitations in a series of porphyrin dye-sensitized solar cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 11, pp. 3276-3279, 2010.
- [51] 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, pp 1-24, 2011.
- [52] 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 Hg²⁺ Detection”, *Polymer Chemistry*, Vol. 50, 2012, pp. 517–522.
- [53] Y.P. He, S.Q. Wang, C.R. Li, and et al. “Synthesis and characterization of functionalized silica-coated Fe₃O₄ superparamagnetic nanocrystals for biological applications”, *J. Phys.D: Appl. Phys.* Vol. 38, pp. 1342–1350, 2005.
- [54] Y. Shiraishi, S. Sumiya, Y. Kohno, T. Hirai, “A rhodamine-cyclen conjugate as a highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for Hg(II)” *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 73, pp. 8571-8574, 2008.
- [55] Y. Xiang, A. Tong, P. Jin, Y. Ju, “New fluorescent rhodamine hydrazine chemosensor for Cu(II) with high selectivity and sensitivity”, *Organic Letters*, Vol.8, pp. 2863-2866, 2006.

เอกสารอ้างอิง

- [56] 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, pp. 179–189, 2008.
- [57] Z. Jiang, R. Deng, L. Tang and P. Lu, “A New Fluorescent Chemosensor Detecting Zn^{2+} and Cu^{2+} in Methanol/HEPES Buffer Solution”, *Sensors and Actuators B : Chemical*, Vol. 135, pp. 128-132, 2008.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก(ก)

เอกสารผลงานวิจัยที่ได้รับจากการทำโครงการวิจัย

1. ต้นแบบขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (Ion-Selective Electrode) สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้า working electrode ที่มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะ
2. A Study and Characterization of Photophysical Properties of Fluorene derivative Thin Flim. Key Engineering Materials Vols. 675-676 (2016) pp 201-204.
3. Novel Derivative of Amide Chemosensor: Metal Ions Detection. Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 procéeding pp 892-894.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ต้นแบบขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน (Ion-Selective Electrode) สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้า working electrode ที่มีความจำเพาะต่อไอออนโลหะ

การสร้างขั้วไฟฟ้าแบบเจาะจงไอออน

1. เตรียมแผ่น PCB โดยการทำความสะอาดแผ่น PCB ด้วยเอทานอล แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วทำการปิดบริเวณที่ไม่ต้องการสร้างเมมเบรนด้วยเทป
2. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 3.2 ปริมาตร 1.5 ไมโครลิตร หยดลงบนขั้วของแผ่น PCB ดังภาพที่ 6.1
3. ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำไปวิเคราะห์ผล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A Study and Characterization of Photophysical Properties of Fluorene derivative Thin Film

Wattanaruk Sirijarutus¹, Sittan Charoensuwan¹, Prawonwan Thanakit¹,
Sirapat Pratontep^{1,2} and Darinee Sae-Tang Phromyothin^{1,2*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Chalongkung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of
Technology Ladkrabang, Chalongkrong Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Email: ksdarine@kmitl.com

Keyword: Fluorene thin film, Spin coating and Convective technique

Abstract. An emissive layer, fluorene derivative, was performed for organic light-emitting device properties. The preparation of fluorene derivative thin film by spin coating and convective technique was studied the band diagram of thin films which its properties out as the energy gap (E_g). UV-Visible spectrophotometer has been used to investigate the thin film properties. The results indicate spectacular property which occurs in the optical properties, fluorescence in thin film and luminescence as a green light in device that it could be applied as emissive layer for organic light-emitting diodes (OLEDs) due to the appropriate work function with cathode and anode, aluminum metal and indium tin oxide layer (ITO), respectively.

Introduction

Organic light emitting diodes (OLEDs) have been extremely developed in this century. Many interests from many researchers are emphasized on improving of efficiency and color of emissive layer (EML), in particular synthesizing a new compound or a new substance has been using as an EML. As an EML, the compound ought to be considered, carefully in its properties, be able to emit light as fluorescence, it could be a conductive material, and appropriated band structure with other layer is completely achieved. Preparation of thin films, spin coating and convective technique are applied widely as a conventional fabrication. Spin coating is admired technique for thin film OLEDs fabrication due to the fact that it has simple methods, and a low cost method for fabrication. Furthermore, a convective technique is also used in this as well owing to a highly uniformed thin film. Also, processing time is required as a short term as well as a spin coating. In addition, UV-Visible spectroscopy is widely used for characterizing thin film's properties. UV-visible spectroscopy was accomplished for obtaining a formation of thin film as its uniformity and figuring the E_g out which could be used for computing HOMO-LUMO energy.

Fluorene derivative, the emissive layer, was investigated as the thin films that coated via spin coating by the conditions of round per minute (rpm) which shows the different thin film formation and different properties. Some conditions were not able to be applied as EML because of non-uniformity or cracking which short circuit is provided from its effects. Demonstrating HOMO-LUMO energy level is helped to find other layers that have the appropriated work function with EML. Thus, the higher efficiency of OLEDs would be achieved.

Experiment

The stock solution of synthesized fluorene derivative was used as thin film layer that dissolved in dichloromethane at the ratio of 1:10. For the spin coating technique, four drops of fluorene stock solution are provided on ITO substrate. Then, conditions were varied by time and spinning rate (rpm) in each state. First state spinning time was 10 s and spinning rate 3000 rpm. Second state spinning time was 20 s and spinning rate was varied into 6000 rpm, 8000 rpm and 10000 rpm, respectively. In the convective technique, 20 μ L of fluorene stock solution was used to

fabricate. The solution was dropped on the ITO substrate in the first step. After that convective method was started with three different speed conditions, 100 $\mu\text{m/s}$, 300 $\mu\text{m/s}$, and 500 $\mu\text{m/s}$, respectively.

To obtain the energy band gap, the UV-visible spectroscopy was applied and measured in range of wavelength from 250 nm to 500 nm. A baseline was achieved by two ITO glasses which inserted into the spectroscopy before each sample was put instead one ITO glass. The energy band gap was examined from Beer-Lambert's Law[1] with the transmittance of sample, relate to its depth and rely on its absorbance as shown by Eq.1 ;

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (1)$$

From Eq.1 could be solved to find energy band gap by combining with other equations [2]. A solution equation for achieving the E_g is shown in Eq.2.

$$(\alpha hv)^2 = k' hv - k' E_g \quad (2)$$

Where α is absorbance coefficient, h is Plank's constant and ν is a frequency then compares with Eq.2 by $y=mx+c$ where $(\alpha hv)^2 = y$, $k' = m$, $hv = x$ and $k' E_g = c$ after all creates a linear line through the graph. Find k' of the graph. Therefore, the E_g is demonstrated.

Result and discussion

Studying the properties of fluorene derivative thin films, fabrications by convective technique and spin coating are provided, the differences such as thickness and uniformity that absorbance ability had been influenced by these varieties. The electronic transition of fluorene derivative in this study as shown in Fig.1 The HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of fluorene derivative show a transfer of electron from the center molecule to the side chain when a photon is absorbed. By controlling each condition, the 326 nm wavelength was absorbed sustainably in all conditions while only the intensity that is different. According to spin coating results, thickness increase when spinning speed is reducing. Also, absorbance intensity is increased via increasing of thickness that means spinning speed is also decreased.



Fig.1 Molecular orbitals (MOs) of fluorene derivative (use in this study); (a) HOMO and (b) LUMO

In contrast, via convective techniques, thin film thickness decreases at the lower speed. Different intensity of absorption is observed in Fig.2. The most absorption occurs at the fastest speed of convection. Also, this demonstrated that, at convection with high-speed, the higher thickness could be figured while increasing of convecting speed has been occurring because of disappearing dichloromethane solvation that is much more obtained by faster speed. Therefore, uniform fluorene derivative was accomplished into the thin film. The energy band gap could be obtained from $c = k' E_g$ which illustrates in Table.1.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

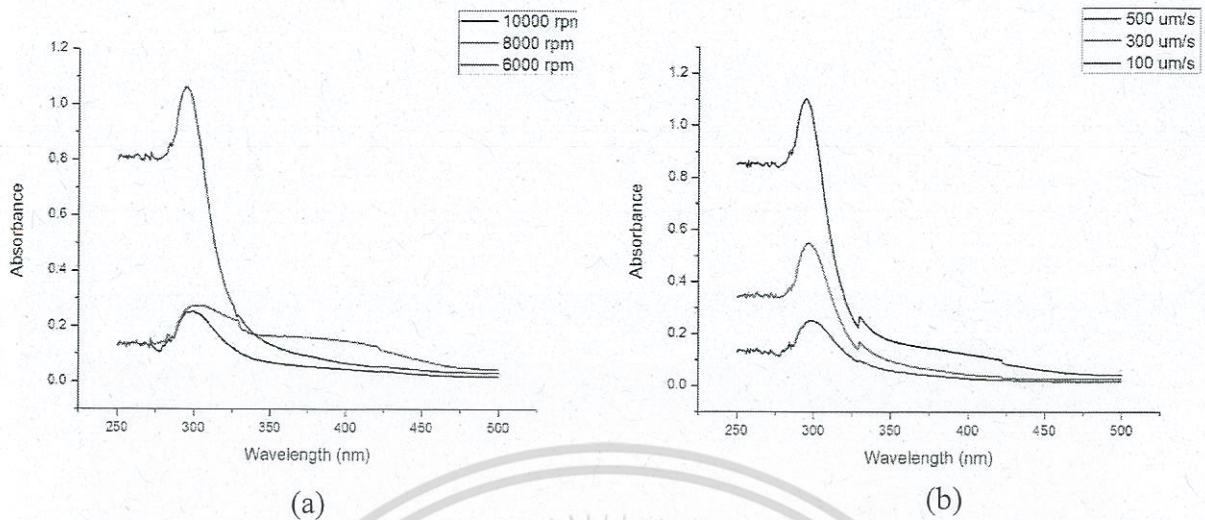


Fig.2. Absorbance vs wavelength for UV-vis data obtained from different conditions of (a) spin coating and (b) convective techniques

Table 1. The energy band gap of fluorene derivative in each condition.

Technique	Energy band gap (eV)	
Spin coating	6000 rpm	3.76
	8000 rpm	3.55
	10000 rpm	3.04
Convection	100 $\mu\text{m/s}$	3.27
	300 $\mu\text{m/s}$	3.64
	500 $\mu\text{m/s}$	3.79

An average energy band gap of spin coating conditions is 3.45 eV. In case of convective techniques, the E_g is 3.57 eV. As the results, average energy band gap of these thin film are 3.51 eV. In addition, a single layer OLEDs was fabricated using spin coating technique with solutions of the fluorene derivative as EML, ITO as the anode and thermal evaporation for aluminium (Al) as the cathode and presented a green light emitting.

Summary

In summary, different optical property could be figured by each own technique. Also, the better absorbance property is provided by a thicker thin film which fabricated in condition of slow spinning speeds by spin coating and provided in convective technique by the fast states. The average energy band gap of fluorene derivative is 3.51 eV that could be applied to match with other layers including electrodes layer.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] Mahidol University, Color and Light Absorption measurement. May, 21, 2015. From Intitute for Innovative Learning.
- [2] Jayant Dharma, Aniruddha Pisal. Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO_2 in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer. May 21, 2015. From PerkinElmer, Inc.Shelton, CT USA.
- [3] Zhen Yuan, D.Bruce Burckel, Plamen Atanassov and Hongyou Fan. Convective self-assembly to deposit supported ultra-thin mesoporous silica films. October, 9, 2006. From Journal of Materials Chemistry.
- [4] Brian G. Prevò and Orlin D. Velev. Controlled, Rapid deposition of structured Coatings from Micro- and a Nanoparticle Suspensions. December, 16, 2003. Langmuir 2004, 20, 2099-2107.
- [5] Pisist Kumnorkaew and James F.Gilchrist. Effect of Nanoparticle Concentration on the Convective Deposition of Binary Suspensions. April, 27, 2009. Langmuir,Article ASAP.
- [6] Pisist Kumnorkaew, Alexander L. Weldon, and James F. Gilchrist. Matching Constituent Fluxes for Convective Deposition of Binary Suspensions. August 21, 2009. Langmuir Article 2010,26(4), 2401-2405
- [7] C. David Müller , Aurélie Falcou, Nina Reckefuss , Markus Rojahn, Valérie Wiederhirn, Paula Rudati , Holger Frohne , Oskar Nuyken, Heinrich Becker³ & Klaus Meerholz. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. February 20, 2003. Nature 421, 829-833.
- [8] Nina Rehmman, Dirk Hertel, Klaus Meerholz, and Susanne Heun. Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts. September 4, 2007. Appl. Phys. Let. 91, 102507.

A COMPUTATIONAL STUDY OF DONOR- π -CYANOACRYLIC ACID FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, A SONOGASHIRA COUPLING REACTION

Pakawat Chittratan¹, Wirat Jareanboon⁴, Sirapat Pratontep^{1,2,3} and Darinee S Phromyothin^{1,2,3*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

³Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁴Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

*E-mail: ksdarine@kmitl.ac.th

Abstract: The organic dyes based donor-linker-accepter was designed as sensitizers for the application of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) calculations has employed to investigate the electron distribution, frontier molecular orbitals, absorption spectra and the intramolecular charge transfer (HOMO - LUMO) of the dyes. The effect of linker moieties including thiophene, thiazole and imidazole between donor and cyanoacrylic acceptor was studied the intensity and the absorption spectra which are important features that affect the performance of DSSCs. To understand mechanism, the ground and excited stated properties and the density of state (DOS) analysis were studied and review the electron density of HOMO which is located at the donor moiety and extended to the π -conjugated linker whereas the electron density of LUMO is concentrated at the π -conjugated linker and acceptor about 36%.

1. Introduction

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are attracting interest because of the low cost alternatives, non-toxic, high molar absorption coefficient and facile fabrication to silicon based solar cell. There are new generation photovoltaic devices that convert the sunlight to the electricity in compliance with dye that is the photosensitizing material. Main component of DSSCs consist of conductive glass, TiO₂, dye and electrolyte. The DSSCs process requires that the dye absorb sunlight and promote to the excited state. This excited electron is then injected into the conduction band of TiO₂ by the acceptor unit, whereas the dye gets oxidized. The oxidized dye then turns back to ground state by I₃⁻/I⁻ redox system. Although metal complexes are suitable as photosensitizer, the limited availability and environmental pollution will limit their application. The organic dyes have many advantages, for example, high molar absorption coefficients, a wide variety of structures [1-5]. Moreover, there are possibility to tune an optical properties by alternating the π -conjugated bridge such as thiophene or thiazole. The organic dyes commonly consist of donor with a wide absorption band, electron acceptor which is the good charge transfers to TiO₂ and π -conjugate linker between the donor and acceptor unit to improve the

charge carrier mobility with effective intramolecular charge transfers (ICT) properties [6-9]. Aims of this study are to design more efficient π -conjugated bridge linker dimethyl aniline organic dyes for DSSCs. The effects of linker, thiophene, thiazole and imidazole were studied in the light absorption regions of dye molecules. In order to understand mechanism of dye, the ground and excited stated properties of dye were investigated by quantum chemical calculations.

2. Materials and Methods

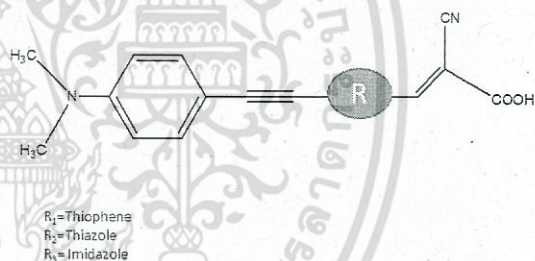


Figure1. Molecular of dye structures, consisting the thiophene, thiazole and imidazole as linker.

Sonogashira reaction [10-11] has been applied to prepare internal acetylenes using palladium complexes catalysts for coupling of the 4-ethynyl-N,N-dimethylaniline and 5-bromo-2-thiophene carboxide hyde. The reaction conditions are mild and can be performed at room temperature for 24 hours. In the next step, the target dye molecules were synthesized via Knoevenagel condensation reaction of the respective carbaldehydes with cyanoacetic acid in the presence of piperidene (yield 25% and 29%, respectively). Theoretical calculations of dye-sensitized molecules were investigated the electronic structure and optical properties. The molecular structures of dyes at ground state and excited state have been optimized using density function theory (DFT) calculation using a B3LYP/6-31G(d,p) and TD-CAM-B3LYP/6-31(d,p) level of calculation[12-15]. The density of state (DOS) was investigated at CAM-B3LYP/6-31(d,p) level of calculation. to show how the density of the electrons located in each part of dye molecule at HOMO (highest occupied molecular

orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) level. All calculations were performed using Gaussian09 program package [16].

3. Results and Discussion

The electron distribution of the HOMO and LUMO of the dyes are illustrated in Figure 2. It is obvious that electron density of the HOMO is transferred from dimethyl aniline donor to cyanoarabic acceptor which the electron is most locally in donor moiety at the HOMO level. When dye molecules absorb photon at LUMO level, the electron will transfer to the acceptor moiety; it is the significant feature informing that electron can be injected into the conduction band of TiO_2 , which is an essential phenomenon for efficiently application in DSSCs. The absorption of dyes is slightly red shifted when change the linker from thiophene to thiazole. Table 2. was shown the electron density of the HOMO and LUMO in each part of dyemolecule. The density of state shows the electron density of the HOMO which mostly located at the electron donor moiety and the dye was excited, electron will transfer to the acceptor through linker.


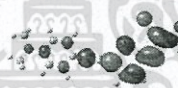



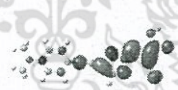
Linker	HOMO	LUMO
Thiophene		
Thiazole		
Imidazole		

Figure 2. Frontier molecular orbitals (MOs) of the HOMO and LUMO of dye molecules

Table 1. Electronic transition characters, excitation energies and oscillator strengths (f) for the optical transitions of the absorption bands of the dye molecules

Linker	Excitation energy (eV)	f	Transition characters
Thiophene	2.63	1.47	0.86 (H→L)
Thiazole	2.65	1.62	0.83 (H→L)
Imidazole	2.78	1.61	0.82 (H→L)

The electron density of the HOMO and LUMO in each moiety of dye-molecules was shown in Table 2. The electron density of the HOMO and LUMO difference at donor, linker and acceptor part of thiophene linker molecule is about 49, 14 and 36%, respectively. The electron density of the HOMO and LUMO difference at donor, linker and acceptor part of thiazole linker

molecule is about 50, 12 and 40% when the electron density of the HOMO and LUMO difference at donor, linker and acceptor part of imidazole linker molecule is about 51, 2 and 53%, respectively. The results of imidazole linker moiety present electron distribution at the acceptor higher than thiophene and imidazole linker moiety.

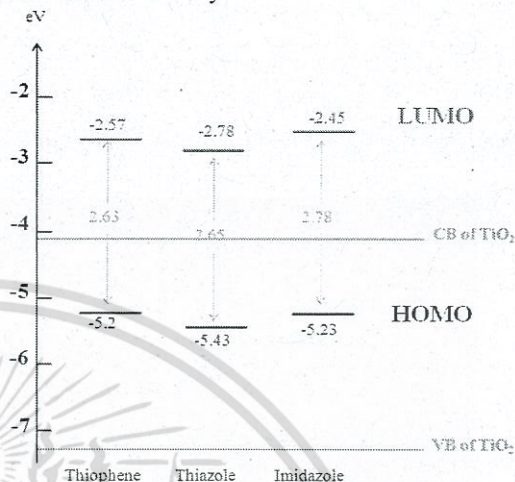


Figure 3. Energy level (in eV) of dimethyl aniline donor and cyanoarabic acceptor with vary linker moiety of dye molecule.

Table 2. The frontier molecular orbital compositions (%) of dyes, consisting the donor, linker and acceptor.

Linker	State	Donor	Linker	Acceptor
Thiophene	LUMO	9	46	46
	HOMO	58	32	10
Thiazole	LUMO	16	38	46
	HOMO	66	26	6
Imidazole	LUMO	11	27	62
	HOMO	62	29	9

4. Conclusions

Three different linker of dye have been studied by using DFT and TDDFT calculations for the dimethyl aniline donor-linker- donor- π - cyanoacrylic acceptor. The influences of the various linker moieties demonstrate that thiophene shows smaller different energy level, widely and red shifted spectra and the lowest excitation energy than thiazole and imidazole. The calculated HOMO and LUMO levels show that the electrons transfer from excited dyes to the conduction band of TiO_2 are possible. The density of state shows the electron distribution in dye-molecules at HOMO and LUMO energy level with 36, 40 and 53% to acceptor moiety, respectively.

Acknowledgements

The authors would like to thank the computational resources at the Laboratory for Computational & Applied Chemistry (LCAC), Kasetsart University, Thailand and the large scale simulation research

laboratory of NECTEC, Thailand. This work has been supported by National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network and the Office of the National Research Council of Thailand (NRCT) under contact No. 2557A11802287, Office of the Higher Education Commission, Ministry of Science and Technology.

References

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M., *Nature* 1991, 353 (6346), 737-740.
- [2] Ardo, S.; Meyer, G. J., *Chemical Society Reviews* 2009, 38 (1), 115-164.
- [3] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., *Chemical Reviews* 2010, 110 (11), 6595-6663.
- [4] Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M., *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127 (48), 16835-16847.
- [5] Li, G.; Jiang, K.-J.; Li, Y.-F.; Li, S.-L.; Yang, L.-M., *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112 (30), 11591-11599.
- [6] Jihy Heo, J.; Oh, J.-W.; Ahn, H.-I.; Lee, S.-B.; Cho, S.-E.; Kim, M.-R.; Lee, J.-K.; Kim, N., *Synthetic Metals* 2010, 160 (19-20), 2143-2150.
- [7] Lee, J.-K.; Lee, S.-M.; Lee, S.-B.; Kim, K.-H.; Cho, S.-E.; Jang, S.-i.; Park, S.-H.; Hwang, W.-P.; Seo, M.-H.; Kim, M.-R., *Current Applied Physics* 2011, 11 (1, Supplement), S140-S146.
- [8] Xu, W.; Peng, B.; Chen, J.; Liang, M.; Cai, F., *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112 (3), 874-880.
- [9] Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S., *Chemical Reviews* 2009, 109 (11), 5868-5923.
- [10] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* 1975, 16, 4467-4470.
- [11] Takahashi, K.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* 1980, 627-630
- [12] Hohenberg P.; Kohn W., *Phys. Rev. B* 1964, 136, 864.
- [13] Khon W.; Sham L., *J. Phys. Rev. A* 1965, 140, 1133.
- [14] Lee C.; Yang W.; Parr R., *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [15] A.D.J. Beck, *Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [16] Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.*

ไม่จำกัดสิทธิ์ในการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่จำกัดสิทธิ์ในการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ภาคผนวก(ข)

สรุปการใช้จ่ายเงิน

รหัสโครงการ/รหัสสัญญา.....



แบบรายงานการใช้จ่ายเงินโครงการวิจัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

แหล่งงบประมาณแผ่นดิน (แบบปกติ) แหล่งเงินรายได้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม
(ภาษาอังกฤษ) Sensor for metals ion detection in environment

ชื่อ-สกุลหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน/ผู้วิจัย (อ./ดร./ผศ./รศ./ศ.) ดารินี พรหมโยธิน

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2557 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2558

ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี - เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2557 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2558

ข้อมูลการรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณโครงการวิจัย

1. การเบิกจ่ายงบประมาณ

งวดที่ 1 356,300 บาท 100% วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป) 8 ธันวาคม 2557

2. สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้ นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน (จำแนกตามหมวดค่าใช้จ่าย)

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่าย (บาท)	คงเหลือ
งบบุคลากร : ค่าจ้างชั่วคราว			
งบดำเนินงาน			
ค่าตอบแทน			
ค่าใช้สอย	56,300	55,966.50	333.50
ค่าวัสดุ	300,000	299,759.52	240.48
ค่าสาธารณูปโภค			
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์			
รวม			573.98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัตินักวิจัย

1. ผศ.ดร. ดารินี พรหมโยธิน
Asst.Prof. Darinee Phromyothin, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
Email ksdarine@kmitl.ac.th
2. ผศ.ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธุ์
Asst.Prof. Winadda Wongwiriyan, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
Email kwwinadd@kmitl.ac.th
3. ผศ.ดร. กนกนันทน์ สารสมัคร์
Asst.Prof. Kanoknan Sarasamak, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
Email kskanokn@kmitl.ac.th
4. ดร. กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์
Mr. Kittiphone Amnuyswat, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
Email kakittip@kmitl.ac.th
5. ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ
Mr. Sirapat PRATONTEP, Ph.D.
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
Email kpsirapat@gmail.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะผู้วิจัย

6. ดร. นงลักษณ์ หวงกำแหง

Ms. Nongluck Hounkhamhang, Ph.D.

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

Email nongluck.hkh@gmail.com

7. นางสาว กัลยากร เจริญกุล

Ms. Kalayakorn Charoenkul

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

Email pink.shamie@gmail.com

8. ว่าที่ร้อยตรี ดิเรกฤทธิ์ จันทร์วงษ์

Mr. Direkrit Chantrawong

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

Email col.por@hotmail.com

9. ศ.ดร. จิติ หนูแก้ว

Prof. Jiti Nukaew, Ph.D.

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

Email knjiit@kmitl.ac.th



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้