

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอีดีทีเอและกรดแทนนิก สำหรับตรวจวัด Cr^{3+}

Synthesis of Silver Nanoparticles Modified with EDTA and Tannic Acid for Cr^{3+} Detection

สุพาณี แสงสิน (Supanee Sangsin)* ดร.ปิยรัตน์ ดรมบัณฑิต (Dr.Piyarat Dornbhandit)**

ดร.แพน ทองเรือง (Dr.Pan Tongraung)***

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินอย่างง่าย เพื่อใช้ตรวจวัดโครเมียม (III) ไอออน (Cr^{3+}) โดยมีอีดีทีเอ และกรดแทนนิกเป็นสารให้ความคงตัว พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินโดยใช้ TEM และ UV-visible spectrophotometry ศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแต่ละชนิดกับ ไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+}) พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอีดีทีเอ และกรดแทนนิกสามารถเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีแดงที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่เกิดจากเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ลดลงตามความเข้มข้นของสารละลาย Cr^{3+} ที่เติมลงไป โดยมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่ให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้น (R^2) เท่ากับ 0.9926 และมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเท่ากับ 3.84×10^{-6} โมลต่อลิตร อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอีดีทีเอและกรดแทนนิกจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงสำหรับการตรวจวัด Cr^{3+} ในตัวอย่างจริงได้

ABSTRACT

This study purposed to synthesize silver nanoparticles (AgNPs) for Cr^{3+} detection using EDTA and tannic acid (TA) as stabilizing agents. The characterization of modified AgNPs was carried out by TEM and UV-visible spectrophotometry. The selectivity studies of each AgNPs were examined with various transition metal ions (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}). The results indicated EDTA-TA-AgNPs showed high selectivity for Cr^{3+} and the solution color turned from yellow to red that can be visualized by the naked eyes. The absorbance of surface plasmon resonance was decreased following Cr^{3+} concentration, given a linear relationship with linear correlation coefficient (R^2) at 0.9926. The LOD was found at 3.84×10^{-6} M. Therefore, the modified AgNPs with EDTA and TA were able to apply as colorimetric sensor for determination of Cr^{3+} in real samples.

คำสำคัญ: อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิว โครเมียม (III) ไอออน การสังเกตด้วยตาเปล่า

Keywords: Modified silver nanoparticles, Cr^{3+} , Naked eyes

* นิสิต หลักสูตรการศึกษามหาบัณฑิต สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาเคมีศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาเคมีอนินทรีย์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

บทนำ

Cr^{3+} เป็นไอออนที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิต เนื่องจากทำหน้าที่เป็น Glucose tolerance factor (GFT) ที่ช่วยในกระบวนการควบคุมระดับน้ำตาลของอินซูลินในกระแสเลือด นอกจากนี้ยังมีส่วนช่วยในกระบวนการเมตาบอลิซึมของคาร์โบไฮเดรต ไขมัน และโปรตีน (Zhang N et al., 2008) แต่อย่างไรก็ตาม หากได้รับปริมาณ Cr^{3+} ที่มากเกินไป จะก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายได้ เนื่องจาก Cr^{3+} สามารถจับกับดีเอ็นเอ และทำลายองค์ประกอบภายในเซลล์ของสิ่งมีชีวิต ซึ่งนำไปสู่ความเสี่ยงในการเกิดโรคต่างๆ เช่น โรคเบาหวาน โรคหัวใจและหลอดเลือด เป็นต้น (Glinsmann, Mertz, 1966) ดังนั้นการตรวจสอบและควบคุมปริมาณ Cr^{3+} ด้วยวิธีการที่มีประสิทธิภาพจึงเป็นสิ่งที่จำเป็น

การตรวจวิเคราะห์ปริมาณ Cr^{3+} ด้วยเครื่องมือชั้นสูง เช่น Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) (Miller-Ihli, 1996), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (Oktor et al., 2008) และ ICP-Mass Spectrometry (MS) (Thompson, Houk, 1986) แม้ว่าเทคนิคเหล่านี้จะมีความจำเพาะเจาะจง และความไวในการตรวจวิเคราะห์สูง แต่ก็มีข้อจำกัดในด้านการเตรียมตัวอย่างที่ใช้เวลานาน การใช้เครื่องมือต้องอาศัยผู้ชำนาญและทักษะขั้นสูง อีกทั้งเครื่องมือยังมีราคาแพง และขนาดใหญ่ทำให้ไม่สามารถลงใช้จริงในภาคสนามได้

เซ็นเซอร์ทางเคมีที่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย หรือ Colorimetric sensor เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ยง่าย และสะดวกสำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} แต่อย่างไรก็ตาม Colorimetric sensor ส่วนใหญ่มีการสังเคราะห์หลายขั้นตอน และใช้ตัวทำละลายที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในปริมาณมาก ใช้สภาวะที่รุนแรง ทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตที่ต่ำ อีกทั้ง Colorimetric sensor เหล่านี้ยังไม่ละลายน้ำ ทำให้มีความยุ่งยากในการประยุกต์ใช้กับตัวอย่างส่วนใหญ่ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Wu et al., 2014; Xue et al., 2015; Zhang H et al., 2018)

ปัจจุบันอนุภาคนาโนเงินกำลังได้รับความนิยมและศึกษากันอย่างกว้างขวางในการหาปริมาณไอออนของโลหะชนิดต่าง ๆ คุณสมบัติที่น่าสนใจของอนุภาคระดับนาโนนี้ คือ สมบัติเชิงแสง ที่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงของสีได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ซึ่งอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ Surface plasmon resonance (SPR) ที่มีการเหนี่ยวนำให้เกิดแถบการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (ณัฐพันธุ์, 2549) โดยสีของสารละลายเปลี่ยนแปลงตามขนาดของอนุภาคนาโน และอนุภาคนาโนเงินยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Molar extinction coefficient) ที่สูง ทำให้มีความไวในการตรวจวัดต่อสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำได้ดี (Wei et al., 2018) โดยความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการตรวจวัดนั้นขึ้นอยู่กับกรดดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย Stabilizing agent ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้อย่างจำเพาะเจาะจง นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มความจำเพาะเจาะจงกับโลหะที่สนใจได้ โดยการใช้กรดดัดแปลงพื้นผิวในลักษณะของ Co-stabilizing agent ในการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน ทำให้อนุภาคนาโนเงินมีความเสถียรและความจำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น เช่น การดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินด้วย 4-Mercaptobenzoic acid และ Melamine ในงานวิจัยของ Zhou และคณะ (2012) (Zhou et al., 2012) ทำให้สามารถตรวจวัด Mn^{2+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจง (Zhou et al., 2012) หรือในงานวิจัยของ Feng และคณะ (2017) ที่ได้ศึกษาการทำงานร่วมกันของ Adenosine monophosphate (AMP) และ Sodium dodecyl sulfonate (SDS) ในการตรวจวัดปริมาณของ Ni^{2+} พบว่าสามารถเพิ่มความจำเพาะเจาะจงในการตรวจวัด Ni^{2+} ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น (Feng et al., 2017)

Cr^{3+} มักจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Chelating agent ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล และคาร์บอนิลเป็นองค์ประกอบ Chelating agent เหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นสารให้ความคงตัวที่ช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ และยังมีความจำเพาะเจาะจงต่อ Cr^{3+} ที่สนใจ กรดแทนนิก (Tannic acid, TA) จัดเป็นอนุพันธ์ของไฮโดรไลซ์แทนนินที่สกัดได้จากพืชชนิดต่าง ๆ โครงสร้างของกรดแทนนิกประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำตาลกลูโคสบริเวณตรงกลางที่สร้างพันธะเอส

เทอร์กับสายโซ่ของพอลิกลีออล ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลและมีหมู่คาร์บอนิลเป็นจำนวนมาก จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสมในการใช้เป็นตัวดัดแปลงพื้นผิวสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่มีความจำเพาะเจาะจงกับ Cr^{3+} นอกจากนี้มีการรายงานว่าการทดแทนนิกยังมียับยั้งการช่วยให้อนุภาคนาโนเงินมีความเสถียร และมีการกระจายตัวในสารละลายได้ดี (LOPES et al., 2018) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้กรดแทนนิกร่วมกับ อิติทีเอเพื่อดัดแปลงพื้นผิวในลักษณะของ Co-stabilizing agent เนื่องจากทั้งสองโมเลกุลมีคุณสมบัติเป็น Chelating agent ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อให้อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์มีความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} มากยิ่งขึ้น สามารถตรวจวัดได้ในปริมาณความเข้มข้นต่ำ และมองเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก (TA) ได้เป็นอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดที่ 1 (TA-AgNPs) และ EDTA ได้เป็นอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดที่ 2 (EDTA-AgNPs)
2. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยกรดแทนนิก และ EDTA ได้เป็นอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดที่ 3 (EDTA-TA-AgNPs)
3. เพื่อศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิด กับไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+}
4. ศึกษาการจับระหว่าง EDTA-TA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี

วิธีการวิจัย

1. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอิตีทีเอ และกรดแทนนิกได้เป็น EDTA-AgNPs และ TA-AgNPs

เพื่อศึกษาความสามารถในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินของตัวดัดแปลงพื้นผิวแต่ละชนิด จึงได้กำหนดปริมาณตัวดัดแปลงพื้นผิว กับซิลเวอร์ไนเตรดในอัตราส่วน 1:1 โดยโมลในทุกการทดลอง ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอิตีทีเอ โดยนำสารละลายอิตีทีเอเข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปกรวยและตั้งไว้บนเครื่องกวนสารโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) เข้มข้น 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิเดิมเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดปริมาตร 50 มิลลิลิตร และให้ความร้อนต่อเป็นเวลาอีกอีก 30 นาที เก็บสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ในที่มืด ณ อุณหภูมิห้อง

อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยกรดแทนนิก ทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอิตีทีเอ โดยเปลี่ยนจากสารละลายอิตีทีเอเป็นสารละลายกรดแทนนิกที่ความเข้มข้น และปริมาตรเท่ากัน

2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวแบบ Co-stabilized ด้วยอิตีทีเอ และกรดแทนนิก ได้เป็น EDTA-TA-AgNPs

นำสารละลายอิตีทีเอ และสารละลายกรดแทนนิกเข้มข้น 5×10^{-4} โมลต่อลิตร อย่างละ 25 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปกรวยและตั้งไว้บนเครื่องกวนสารโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) เข้มข้น 1×10^{-2} โมลต่อลิตร ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิเดิมเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดปริมาตร 50 มิลลิลิตร และให้ความร้อนต่อเป็นเวลาอีกอีก 30 นาที เก็บสารละลายอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ในที่มืด ณ อุณหภูมิห้อง

3. พิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้านขนาด และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ โดยอาศัยการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และวัดค่าการดูดกลืนแสง เพื่อตรวจสอบการเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอน เรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนเงิน โดยทำการวัดความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ของสารละลายอนุภาคนาโนเงิน ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยใช้น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized water) เป็น Blank และสารละลายของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์เป็นสารที่ต้องการวิเคราะห์ กำหนดช่วงความยาวคลื่นที่ทำการวัดอยู่ที่ 300 – 800 นาโนเมตร

4. ศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ TA-AgNPs และ TA-EDTA-AgNPs กับไอออนชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

ทดสอบสารละลาย TA-AgNPs และ EDTA-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้กับสารละลายไอออนบวกของโลหะหนักแต่ละชนิด ได้แก่ Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} และ Zn^{2+} โดยการผสมสารละลายไอออนบวกของโลหะทรานซิชันเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลายอนุภาคนาโนเงินปริมาตร 1 มิลลิลิตร นำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 นาโนเมตร โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี เปรียบเทียบสีของสารละลาย ลักษณะสเปกตรัม ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุดของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวทั้ง 2 ชนิด เมื่อทดสอบด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ

5. ศึกษาการจับกันระหว่าง EDTA-TA-AgNPs กับ Cr^{3+} โดยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

เตรียมสารละลาย EDTA-TA-AgNPs ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ไทเทรตด้วยสารละลาย Cr^{3+} ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ปริมาตรครั้งละ 10 ไมโครลิตร วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายผสมในแต่ละครั้งที่ทำการเติม Cr^{3+} ในช่วงความยาวคลื่น 300 – 800 นาโนเมตร โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี สร้างกราฟระหว่างสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงของ EDTA-TA-AgNPs กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่เติมลงไป

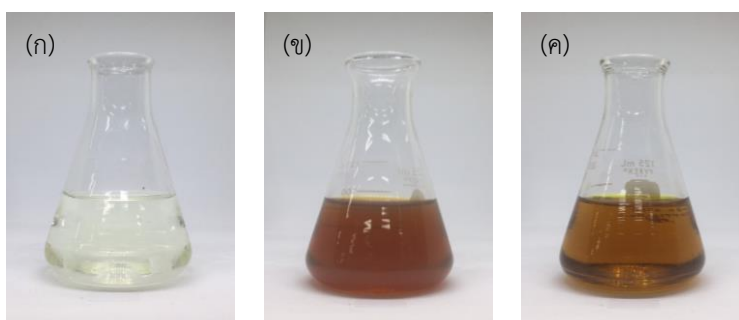
ผลการวิจัย

1. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอิตีทีเอ และกรดแทนนิก

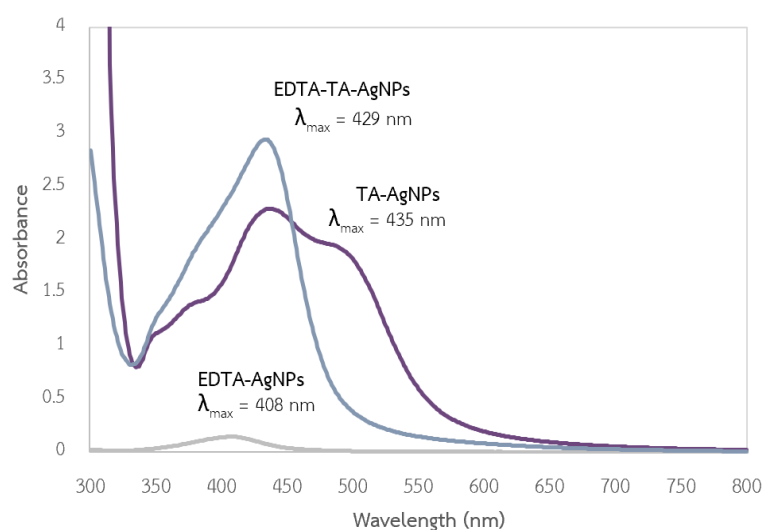
จากผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดต่าง ๆ พบว่า การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวด้วยอิตีทีเอ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย ดังภาพที่ 1(ก) โดยมีความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ในช่วง Surface plasmon resonance เท่ากับ 408 นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตาม ค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้มีปริมาณที่ต่ำ เนื่องจากมีปริมาณอนุภาคนาโนเงินเกิดขึ้นน้อย ทำให้ไม่สามารถนำมาใช้สำหรับการตรวจวัดได้ ในขณะที่การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้กรดแทนนิกเป็นสารให้ความคงตัว และการสังเคราะห์แบบ Co-stabilized โดยใช้กรดแทนนิกทำงานร่วมกับอิตีทีเอ จะได้สารละลายสีเหลือง ดังภาพที่ 1(ข) และ (ค) ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดย TA-AgNPs และ EDTA-TA-AgNPs มีความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด

($\lambda_{\max}$) เท่ากับ 435 และ 429 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 2 โดยการเกิดสีของสารละลายอนุภาคนาโนทั้งสองชนิดสามารถอธิบายได้จากการเกิดปรากฏการณ์เชิงแสงที่เรียกว่า เซอร์เฟซ พลาสมอน เรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR) เมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรือแสง ตกกระทบลงบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน จะทำให้อิเล็กตรอนบริเวณแถบเนี่ยวนำ (Conduction band) ของอนุภาคได้รับพลังงานและเกิดการสั่น (Oscillation) ณ บริเวณรอยต่อของโลหะกับสารไดอิเล็กทริก เช่น อากาศ โดยเกิดในลักษณะของการสั่นพ้องเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นมีความถี่เท่ากับความถี่ในการสั่นของอิเล็กตรอน เนื่องจากเกิดการแทรกสอดแบบเสริม ส่งผลให้อนุภาคนั้น ๆ เกิดการดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความถี่เฉพาะเจาะจงค่าหนึ่ง ๆ ในช่วงที่ตามองเห็น เป็นผลทำให้อนุภาคระดับนาโนนี้มีสีที่แตกต่างไปจากโลหะแบบก้อน

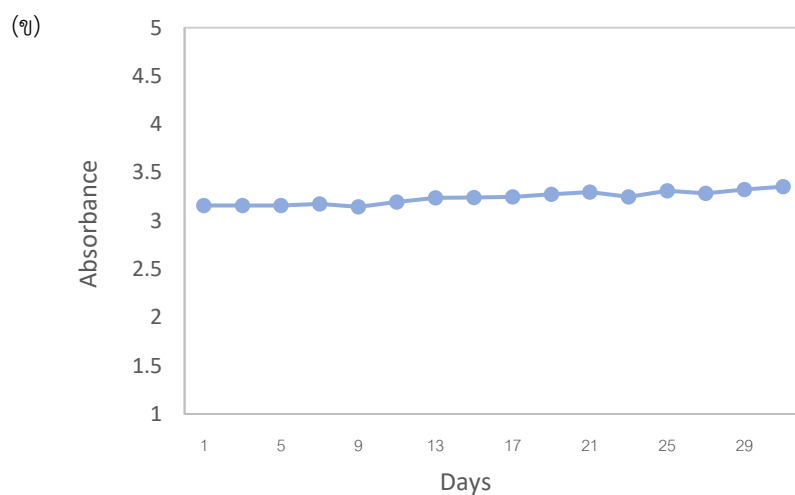
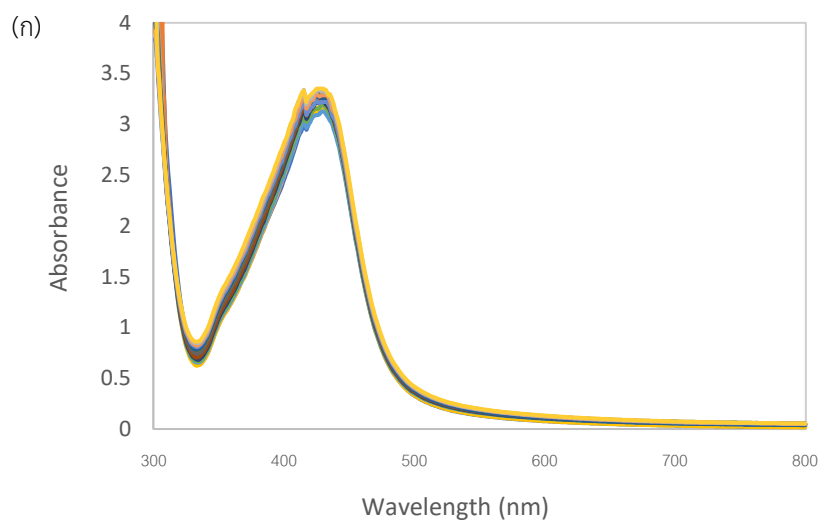
จากผลการทดลองสามารถสังเคราะห์ TA-AgNPs และ EDTA-TA-AgNPs และก่อนนำไปศึกษาในขั้นตอนต่อไป ต้องตรวจสอบความเสถียรของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ โดยนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นของการเกิด SPR ในทุก ๆ 2 วัน เป็นเวลา 31 วัน พบว่าค่าการดูดกลืนแสงไม่มีการเปลี่ยนแปลง ดังภาพที่ 3 จะเห็นว่าอนุภาคนาโนเงินมีความเสถียรมากกว่า 1 เดือน นอกจากนี้ยังได้มีการนำ EDTA-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า อนุภาคนาโนเงินมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในสารละลาย โดยมีขนาดของอนุภาคนาโนเฉลี่ยประมาณ 23 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4



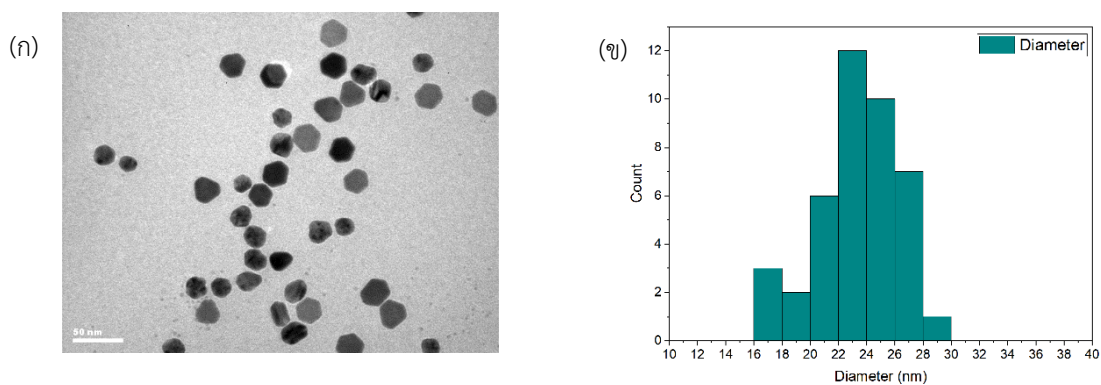
ภาพที่ 1 ลักษณะสีของสารละลาย (ก) EDTA-AgNPs, (ข) TA-AgNPs และ (ค) EDTA-TA-AgNPs หลังการสังเคราะห์



ภาพที่ 2 แสดงลักษณะสเปกตรัมในช่วง 300 – 800 นาโนเมตรของอนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวชนิดต่าง ๆ



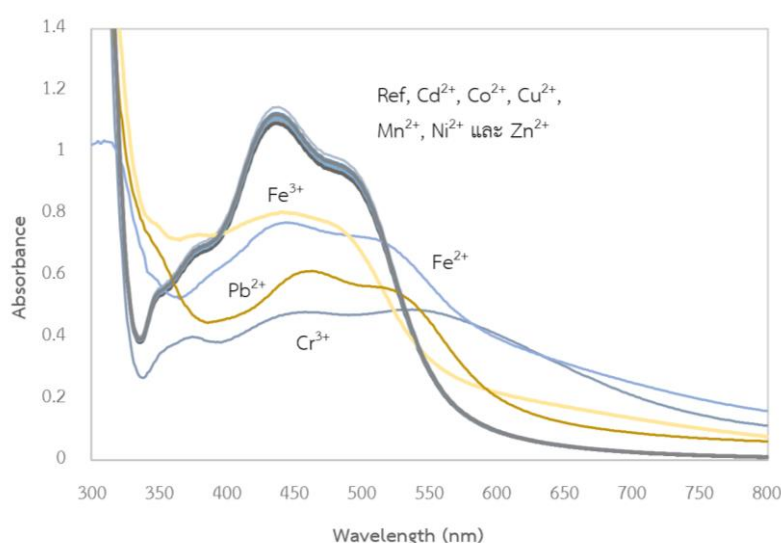
ภาพที่ 3 (ก) สเปกตรัมของอนุภาคนาโนเงิน และ (ข) ค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินที่วัดได้ภายในระยะเวลา 31 วัน



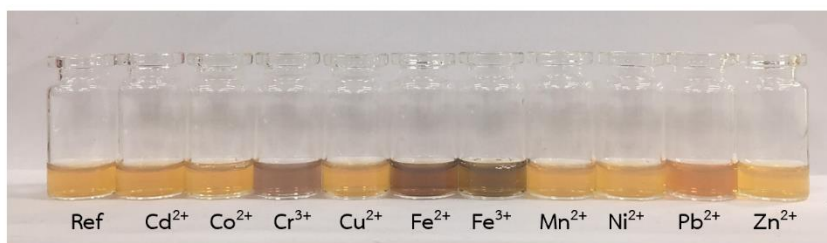
ภาพที่ 4 (ก) ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ EDTA-TA-AgNPs และ (ข) การกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้

2. การศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงินกับไอออนของโลหะทรานซิชัน

เมื่อศึกษาการเลือกจับของ TA-AgNPs กับไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน โดยทำการเติมสารละลายของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ในอัตราส่วน (1:1) แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 300 – 800 นาโนเมตร พบว่าการเติม Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+} สเปกตรัมมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 435 นาโนเมตรมีค่าลดลง และเกิดพีคใหม่ที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร ในขณะที่การเติม Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} และ Zn^{2+} พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัม ดังภาพที่ 5 ซึ่งสเปกตรัมที่ได้สอดคล้องกับการเปลี่ยนสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน ดังแสดงในภาพที่ 6 จะเห็นได้ว่าสารละลายผสมของ TA-AgNPs กับ Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+} จะให้การเปลี่ยนสีที่แตกต่างกัน สามารถสรุปได้ว่า TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ไม่เลือกจับไอออนบวกของโลหะทรานซิชันชนิดใดชนิดหนึ่ง แต่จับได้ทั้ง Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} และ Pb^{2+}

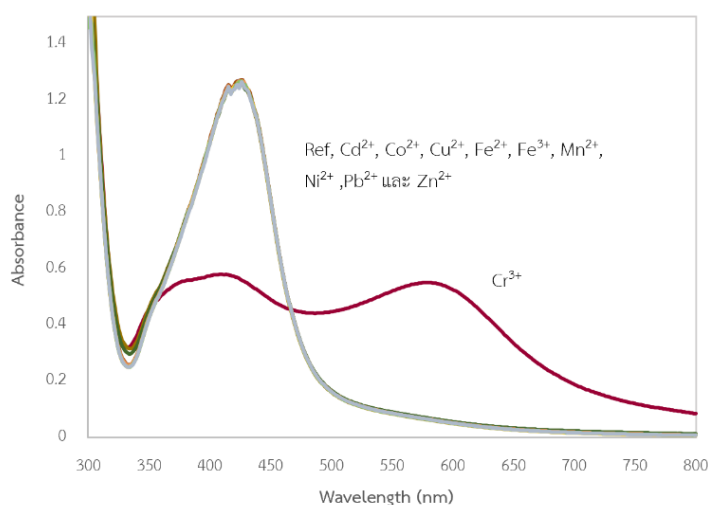


ภาพที่ 5 สเปกตรัมของ TA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร

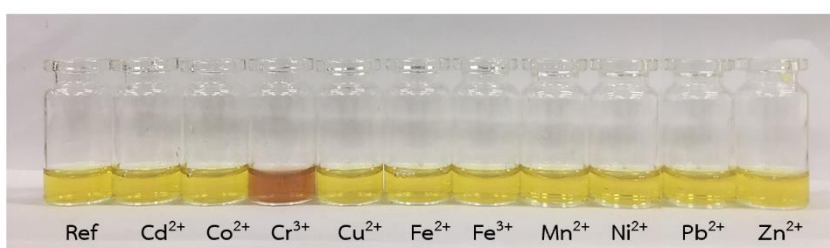


ภาพที่ 6 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย TA-AgNPs หลังเติมสารละลายไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร

การศึกษาการเลือกจับของ EDTA-TA-AgNPs กับไอออนของโลหะทรานซิชัน พบว่า การเติม Cr^{3+} เท่านั้นจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมอย่างชัดเจน โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตรมีค่าลดลง และเกิดพีคใหม่ที่ความยาวคลื่นที่ 580 นาโนเมตร ดังภาพที่ 7 สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย ดังภาพที่ 8 จะเห็นได้ว่า สารละลาย EDTA-TA-AgNPs ที่เติม Cr^{3+} เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองเป็นสีแดง ในขณะที่เมื่อเติมไอออนบวกชนิดอื่น ๆ สเปกตรัมไม่มีการเปลี่ยนแปลง สอดคล้องกับสีของสารละลายที่ยังคงเป็นสีของอนุภาคนาโนเดิม ดังนั้นจากผลการทดลอง จะเห็นได้ว่า EDTA-TA-AgNPs สามารถเลือกจับกับ Cr^{3+} ได้อย่างจำเพาะเจาะจง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะใช้ EDTA-TA-AgNPs สำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างจริงต่อไป



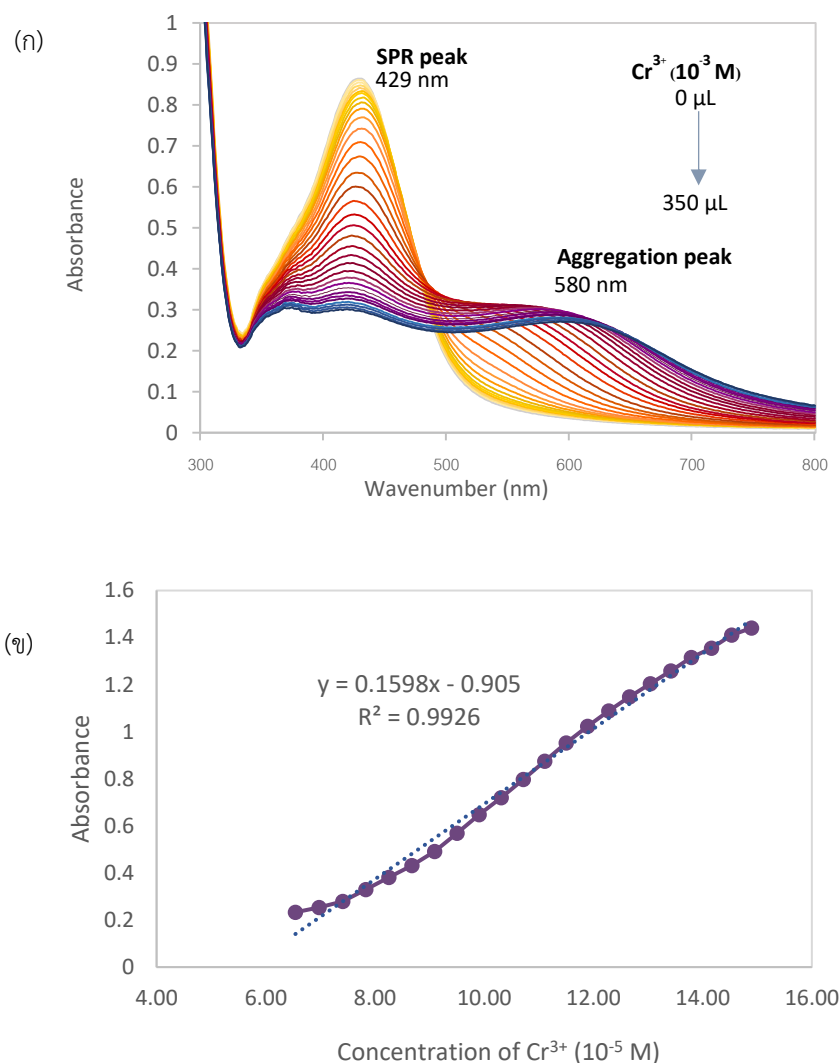
ภาพที่ 7 สเปกตรัมของ EDTA-TA-AgNPs หลังเติมสารละลายไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร



ภาพที่ 8 แสดงการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย EDTA-TA-AgNPs เมื่อเติมไอออนของโลหะทรานซิชันชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร

3. การศึกษาการจับกันของ EDTA-TA-AgNPs กับ Cr^{3+}

การศึกษาการจับกันระหว่าง EDTA-TA-AgNPs กับ Cr^{3+} ทำได้โดยอาศัยการไทเทรตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยการเติมสารละลาย Cr^{3+} ที่ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลต่อลิตร ลงใน EDTA-TA-AgNPs ครึ่งละ 10 ไมโครลิตร (0 – 350 ไมโครลิตร) ผลการทดลองพบว่า ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตรค่อย ๆ มีค่าลดลง ในขณะที่เดียวกัน จะเกิดพีคใหม่ ที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร โดยเปลี่ยนแปลงตามปริมาตรของ Cr^{3+} ที่เติมลงไปในการละลาย ดังภาพที่ 9 ทั้งนี้เป็นผลมาจาก Cr^{3+} ในสารละลายสามารถเกิดอันตรกิริยากับ หมู่ฟังก์ชันของกรดแทนนิก และอีดีทีเอบนผิวของอนุภาคนาโนเงิน เหนี่ยวนำให้เกิดการ Aggregation อนุภาคนาโนเงินจึงรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างผลต่างของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่เติมลงไป พบว่ามีความสัมพันธ์อย่างเป็นเส้นตรง ในช่วง $6.5 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-4}$ โมลต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้น (R^2) เท่ากับ 0.9926 และมีขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำสุดเท่ากับ 3.84×10^{-6} โมลต่อลิตร (3SD ของ Blank) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเงินชนิด EDTA-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงที่มีสภาพไวและความจำเพาะเจาะจงสำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างจริง โดยข้อมูลที่ได้จากการทดลองนี้จะนำไปเป็นแนวทางในการสร้างกราฟมาตรฐาน เพื่อหาช่วงความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่สามารถตรวจวัดได้ (Working range), ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (LOD) และ ค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ (LOQ) ในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 9 สเปกตรัมของสัญญาณการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของ EDTA-TA-AgNPs เมื่อเติมสารละลายของ Cr³⁺ ความเข้มข้น 1 × 10⁻³ โมลต่อลิตร ปริมาตร 0 – 350 ไมโครลิตร และ (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง ณ ความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร กับความเข้มข้นของ Cr³⁺ ในช่วง 6.5 × 10⁻⁵ ถึง 1.5 × 10⁻⁴ โมลต่อลิตร

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินอย่างง่าย สำหรับการตรวจวัดปริมาณ Cr³⁺ โดยมีอิตีทีเอ และกรดแทนนิกเป็นตัวดัดแปลงพื้นผิว จากการทดลองพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินชนิด TA-AgNPs และ EDTA-TA-AgNPs ได้ สารละลายสีเหลืองที่มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วง Surface plasmon resonance การศึกษาการเลือกจับอย่างจำเพาะเจาะจงกับไอออนของโลหะทรานซิชันของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด พบว่า EDTA-TA-AgNPs สามารถเลือกจับได้อย่างจำเพาะเจาะจงกับ Cr³⁺ เท่านั้น อันเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันของอิตีทีเอ และกรดแทนนิกที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cr³⁺ ในสารละลาย ส่งผลให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการ Aggregation

ทำให้อนุภาคนาโนเงินรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นแดงได้ด้วยตาเปล่าอย่างชัดเจน กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงที่ 429 นาโนเมตร ของ EDTA-TA-AgNPs และความเข้มข้นของ Cr^{3+} ที่เพิ่มขึ้น ให้ความสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี ในช่วงความเข้มข้น 6.5×10^{-5} ถึง 1.5×10^{-4} โมลต่อลิตร และสามารถตรวจวัด Cr^{3+} ได้มากถึงในระดับไมโครโมลต่อลิตร ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวในลักษณะ Co-stabilized ด้วยอีดีทีเอ และกรดแทนิก สามารถใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสงที่จำเพาะเจาะจงสำหรับตรวจวัดปริมาณ Cr^{3+} ในตัวอย่างจริงต่อไปได้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย และขอขอบคุณสสวท. ที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการส่งเสริมการผลิตครูที่มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ (สสวค.)

เอกสารอ้างอิง

ณัฐพันธุ์ ศุภกา. เปิดโลกวัสดุนาโน. ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ 2549; (42): 8-12.

Feng J, Jin W, Huang P, Wu F. Highly selective colorimetric detection of Ni^{2+} using silver nanoparticles cofunctionalized with adenosine monophosphate and sodium dodecyl sulfonate. J Nanopart Res 2017; 19(306): 1-8.

Glinsmann WH, Mertz W. Effect of trivalent chromium on glucose tolerance. Metabolism - Clinical and Experimental 1966; 15(6): 510-520.

LOPES, LCS, BRITO LM, BEZERRA TT, GOMES KN, CARVALHO FADA, CHAVES MH, CANTANHÊDE W. Silver and gold nanoparticles from tannic acid: synthesis, characterization and evaluation of antileishmanial and cytotoxic activities. Anais da Academia Brasileira de Ciências 2018; (90): 2679-2689.

Miller-Ihli NJ. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of the Chromium Content of Selected U.S. Foods. Journal of Food Composition and Analysis 1996; 9(4): 290-300.

Oktor K, Yilmaz S, Türker G, Erkus-Duman E. Speciative determination of Cr (III) and Cr (VI) in dyeing waste water of Dil Creek discharge to Izmit Gulf (Izmit-Kocaeli, Turkey) by ICP-AES. Environmental monitoring and assessment 2008; (141): 97-103.

Thompson JJ, Houk RS. Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for multielement flow injection analysis and elemental speciation by reversed-phase liquid chromatography. Analytical chemistry 1986; 58(12): 2541-2548.

Wei J, Chen J, Yue G, Hu L, Zhao D, Zhu J, Zhao P. Development of a novel tridentate ligand for colorimetric detection of Mn^{2+} based on AgNPs. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2018; (202): 244-251.

Wu S, Zhang K, Wang Y, Mao D, Liu X, Yu J, Wang L. A novel Cr^{3+} turn-on probe based on naphthalimide and BINOL framework. Tetrahedron Letters 2014; (55): 351-353.

- Xue D, Zheng C, Fan C, Liu G, Pu S. A colorimetric fluorescent sensor for Cr^{3+} based on a novel diarylethene with a naphthalimide- rhodamine B group. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2015; (303-304): 59-66.
- Zhang H, Zhang G, Xu J, Wen Y, Ming S, Zhang J, Ding W. Highly sensitive “turn-on” fluorescent chemical sensor for trace analysis of Cr^{3+} using electro-synthesized poly(N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)-L-histidine). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2018; (191): 79-87.
- Zhang N, Suleiman JS, He M, Hu B. Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta* 2008; 75(2): 536-543.
- Zhou Y, Zhao H, Li C, He P, Peng W, Yuan L, He Y. Colorimetric detection of Mn^{2+} using silver nanoparticles cofunctionalized with 4-mercaptopbenzoic acid and melamine as a probe. *Talanta* 2012; (97): 331-335.