



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การตรวจวัดซาลิไซลัลดีไฮด์ที่มีความจำเพาะอย่างสูงด้วยโพรบอนุภาคทองคำระดับนาโนที่ถูกดัดแปรโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ Highly specific detection of salicylaldehyde based on modified gold nanoparticles probe by fluorescence techniques
ชื่อนิสิต	นายจิณณวัตร จงคุ้มครอง
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การตรวจวัดซาลิไซลัลดีไฮด์ที่มีความจำเพาะอย่างสูงด้วยโพรบอนุภาคทองคำ
ระดับนาโนที่ถูกดัดแปรโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์

Highly specific detection of salicylaldehyde based on modified gold
nanoparticles probe by fluorescence techniques

โดย

นายจิณฉัตร จงคุ้มครอง

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

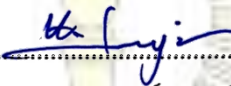
ปีการศึกษา 2560

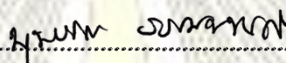
โครงการ การตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮด์ที่มีความจำเพาะอย่างสูงด้วยโพรบอนุภาคทองคำระดับนาโนที่ถูก
ดัดแปรโดยใช้เทคนิคพลาสมารีสเซสเซนส์

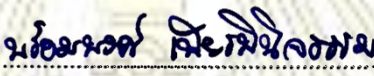
โดย นายจินฉัตร จงคุ้มครอง

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อ๋มยิ้ม)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พร้อมพงศ์ เพียรพินิจธรรม)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮโดรที่มีเฉพาะอย่างสูงด้วยโพรบอนุภาคทองคำระดับนาโนที่ถูกดัดแปรโดยใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์

ชื่อนิติในโครงการ นายจิณณวัตร จงคัมครอง เลขประจำตัว 5733065323

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุญยรัตน์ ธรรมพัฒนกิจ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

ซาลิไซลต์ไฮโดร (SA) เป็นสารประกอบอินทรีย์ชนิดหนึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันฟอร์มิล และวงแอโรมาติก โดยทั่วไปสารประกอบซาลิไซลต์ไฮโดรมักใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบที่เป็นพิษอย่างสูง อาทิ ยาฆ่าแมลง และยาปฏิชีวนะ ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ได้ อนุภาคทองคำระดับนาโน (AuNPs) เป็นวัสดุทางเลือกที่นิยมนำมาใช้ในหลากหลายบทบาท เช่น ตัวเร่ง ตัวตรวจจับเชิงแสง และงานทางด้านชีววิทยา เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการนำอนุภาคทองคำระดับนาโนและการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคทองคำระดับนาโนด้วยเพอพาลด์ (AuNPs@purpalD) เพื่อใช้เป็นฟลูออเรสเซนซ์โพรบสำหรับตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮโดรอย่างจำเพาะ จากสัณฐานและโครงสร้างของ AuNPs และ AuNPs@purpalD สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง (DLS) ในส่วนของสมบัติการเป็นตัวตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮโดรของ AuNPs และ AuNPs@purpalD จะพบการเกิดขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ซึ่งเป็นสัญญาณของซาลิไซลต์ไฮโดรที่เกิดจากกระบวนการ surface-enhanced fluorescence (SEF) สำหรับ AuNPs<SA และสำหรับ AuNPs@purpalD<SA จะพบปรากฏการณ์ aggregation-induced emission (AIE) การเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตรของ AuNPs และ AuNPs@purpalD จะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของซาลิไซลต์ไฮโดร ซึ่งมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) เป็น 0.528 ไมโครโมลาร์ และ 0.889 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ในช่วงความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรง 10-150 ไมโครโมลาร์ โดยมีค่าผลได้ควอนตัม และ log K ในการตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮโดรของ AuNPs และ AuNPs@purpalD เป็น 1.51% และ 3.90 และ 4.95% และ 3.95 ตามลำดับ การศึกษาตัวรบกวนการตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮโดรด้วยแอลดีไฮด์ตัวอื่น พบว่า AuNPs ได้รับการรบกวนเล็กน้อยจาก 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ แต่ AuNPs@purpalD ไม่มีการรบกวนการตรวจวัด จากวิธีดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเซ็นเซอร์ระดับนาโนชนิดใหม่ของ AuNPs@purpalD สามารถใช้ตรวจวัดซาลิไซลต์ไฮโดรที่มีเฉพาะเจาะจงสูง และมีประสิทธิภาพดี ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในระบบอุตสาหกรรม และสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: ซาลิไซลต์ไฮโดร, อนุภาคทองคำระดับนาโน, surface-enhanced fluorescence, aggregation-induced emission

Project Title Highly specific detection of salicylaldehyde based on modified gold nanoparticles probe by fluorescence techniques

Student Name Mr. Jinnawat Jongkhumkrong Student ID 5733065323

Advisor Name Assistant Professor Boosayarat Tomapatanaget, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

Salicylaldehyde (SA) is an organic compound containing formyl functional group and aromatic ring. Generally, salicylaldehyde is widely used as precursor to synthesize many poisonous compounds such as pesticides and antibiotics which can affect on human health. Gold nanoparticles (AuNPs) are an alternative popular material for various applications including catalyst, optical sensing and biological approaches. In this study, AuNPs and AuNPs modified by purpald (AuNPs@purpald) have been achieved to be fluorescent probes for specific detection of salicylaldehyde. The morphology and structural properties of AuNPs and AuNPs@purpald have been investigated by TEM and DLS techniques. Apart from the sensing properties, in the presence of SA for the AuNPs and AuNPs@purpald solution, the fluorescence spectra at 500 nm corresponding to SA were significantly developed due to the surface-enhanced fluorescence (SEF) process for AuNPs and aggregation-induced emission (AIE) process for AuNPs@purpald. The fluorescent spectra at 500 nm were gradually increased in the proportional to the concentration of SA with the limit of detection (LOD) of 0.528 μM and 0.889 μM for AuNPs and AuNPs@purpald, respectively, in the concentration linear range of 10-150 μM . The quantum yields and log K values of AuNPs \subset SA and AuNPs@purpald \subset SA are 1.51% and 3.96 as well as 4.95% and 3.90, respectively. For interference of other aldehyde compounds toward SA detection, it was found that AuNPs were interfered by 3-hydroxybenzaldehyde while no interference from other aldehyde effect to SA detection. In this approach, the novel nanosensor of AuNPs@purpald offer a highly promising selectivity and effective sensor for salicylaldehyde (SA) with a benefit in industrial and environmental system.

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Keywords: salicylaldehyde, gold nanoparticles, surface-enhanced fluorescence, aggregation-induced emission

กิตติกรรมประกาศ

ผมต้องขอขอบพระคุณทุก ๆ คำแนะนำ การช่วยเหลือ และการสนับสนุนที่ได้จากทุก ๆ ท่านระหว่างการทำงานวิจัยนี้ ดังต่อไปนี้

ผมขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุษยรัตน์ ธรรมพัฒนกิจ ที่ได้มอบคำแนะนำ การช่วยเหลือ การสนับสนุน และคำสั่งสอนต่าง ๆ ที่มีคุณค่าต่องานวิจัยให้แก่ผม รวมไปถึงแรงบันดาลใจที่จุดประกายความเข้าใจ และองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับวัสดุระดับนาโน (nanomaterials) ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นในงานวิจัยต่อ ๆ ไป

ผมขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อภิชาติ อิ่มยิ้ม และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พร้อมพงศ์ เพียรพิณิจธรรม ผู้เป็นคณะกรรมการสำหรับคำแนะนำ และความคิดเห็นอันมีค่าต่องานวิจัยนี้

ผมขอขอบพระคุณพี่ ๆ ทุก ๆ คนในกลุ่ม the Supramolecular Chemistry Research Unit (SCRU) ที่ให้มิตรภาพ คำแนะนำ การช่วยเหลือ คำสั่งสอน และการสนับสนุนที่ดีเยี่ยม

นอกจากนี้ ผมขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และทุนการศึกษาในโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท) สำหรับการสนับสนุนทุนในการศึกษาและวิจัย

สุดท้ายนี้ ผมขอขอบคุณเพื่อน ๆ และครอบครัว สำหรับกำลังใจที่มากล้น และแรงผลักดันที่มอบให้ รวมไปถึงความเชื่อมั่นที่ทำให้ผมมีความมั่นใจในตัวเองเพิ่มขึ้น

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญรูป	ญ
สารบัญตาราง	ฐ
สัญลักษณ์ และคำย่อ	ฑ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	13
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	13
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	14
2.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์	14
2.1.1 เครื่องมือในการวิเคราะห์	14
2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	15
2.1.3 สารเคมี	15
2.2 การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์	16
2.2.1 การสังเคราะห์เซ็นเซอร์ระดับนาโน และการตัดแปรพื้นผิว	16
2.2.1.1 การสังเคราะห์ AuNPs ด้วยซิเตรต	16
2.2.1.2 การตัดแปรพื้นผิวของ AuNPs ด้วยเพอพาลด์	16
2.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	17
2.2.2.1 การวิเคราะห์ขนาด และสัญญาณของเซ็นเซอร์ระดับนาโนด้วยวิธี TEM และ DLS	17
2.2.2.2 การศึกษาสมบัติเชิงแสงของ AuNPs ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี	17
2.2.2.3 การศึกษาสมบัติเชิงแสงของ AuNPs@purpald ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี	17
2.2.3 การศึกษาเสถียรภาพในการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	18

2.2.3.1 การศึกษาเสถียรภาพในการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ AuNPs	18
2.2.3.2 การศึกษาเสถียรภาพในการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ AuNPs@pupald	18
2.3 การศึกษาการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	19
2.3.1 การศึกษาการเลือกจำเพาะ (selectivity) ของ AuNPs ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี	19
2.3.2 การศึกษาการเลือกจำเพาะ (selectivity) ของ AuNPs@purpald ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี	20
2.3.3 การศึกษาสมบัติการตรวจวัดของเซ็นเซอร์ระดับนาโนต่อสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA).....	20
2.3.3.1 การหาเวลาที่เหมาะสมของอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs กับซาลิไซลัลดีไฮด์.....	20
2.3.3.2 การหาเวลาที่เหมาะสมของอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs@purpald กับซาลิไซลัลดีไฮด์	20
2.3.3.3 การศึกษาฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชัน (fluorescent titration) ของเซ็นเซอร์ AuNPsCSA	21
2.3.3.4 การศึกษาฟลูออเรสเซนส์ไทเทรชัน (fluorescent titration) ของเซ็นเซอร์ AuNPs@purpald CSA.....	22
2.3.3.5 การศึกษายูวี-วิสซิเบิลไทเทรชันของเซ็นเซอร์ AuNPsCSA.....	23
2.3.3.6 การศึกษายูวี-วิสซิเบิลไทเทรชันของเซ็นเซอร์ AuNPs@purpaldCSA	24
2.3.4 การหาผลได้ควอนตัม (quantum yield, Φ) ของเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์.....	25
2.3.4.1 การหาผลได้ควอนตัมของ AuNPsCSA	25
2.3.4.2 การหาผลได้ควอนตัมของ AuNPs@purpaldCSA.....	25
2.3.5 การศึกษาการรบกวนการตรวจวัดซาลิไซลัลดีไฮด์จากสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่นของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	26
บทที่ 3 ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง	27
3.1 การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์	27
3.1.1 การสังเคราะห์ และการดัดแปรพื้นผิวของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	27
3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน.....	27
3.1.2.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของเซ็นเซอร์ระดับนาโน.....	27
3.1.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงของเซ็นเซอร์ระดับนาโน.....	29

3.1.2.3 การวิเคราะห์ด้วยยูวี-วิสซิบิลสเปกโทรสโกปีของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	29
3.1.2.4 การวิเคราะห์ด้วยฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	30
3.1.3 การศึกษาเสถียรภาพของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	31
3.1.3.1 การศึกษาเสถียรภาพของ AuNPs.....	31
3.1.3.2 การศึกษาเสถียรภาพของ AuNPs@purpald	32
3.2 การศึกษาการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน	33
3.2.1 การศึกษาการเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์.....	33
3.2.2 การศึกษาสมบัติการตรวจจับของเซ็นเซอร์ระดับนาโนต่อซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA)	40
3.2.2.1 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการทำอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับซาลิไซลัลดีไฮด์	40
3.2.2.2 การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับซาลิไซลัลดีไฮด์ด้วยเทคนิค ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี.....	42
3.2.2.3 การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับซาลิไซลัลดีไฮด์ด้วยเทคนิค ยูวี-วิสซิบิลสเปกโทรสโกปี.....	45
3.2.3 การหาผลได้ควอนตัม (quantum yield, Φ) ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน.....	48
3.2.4 การศึกษาผลกระทบจากสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่นต่อการตรวจจับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ (interferences).....	50
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง.....	51
เอกสารอ้างอิง.....	53
ภาคผนวก	57
ประวัติผู้วิจัย	64



สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างของสารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehyde structure)	1
1.2	แนวคิดของ T. Zhou และคณะ ¹⁰	2
1.3	ช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี และแสงขาว ¹⁴	3
1.4	กลไกการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence emission) ¹⁷	4
1.5	หลักการทำงานของวัสดุเซ็นเซอร์ในการตรวจจับสารประกอบเบนซาลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี	5
1.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเกิด Schiff base formation	6
1.7	ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์ กับเพอพาลด์	6
1.8	ปฏิกิริยาระหว่าง 5-อะมีโนฟลูออเรสซิน กับสารประกอบแอลดีไฮด์	7
1.9	แนวคิดงานวิจัยของ L. Zhang และคณะ	8
1.10	แนวคิดของงานวิจัยในการสร้างฟิล์มบางที่มีการฉาบด้วยผลึกเซลลูโลสระดับนาโน	9
1.11	ฟิล์มบางที่มีการฉาบด้วยผลึกเซลลูโลสระดับนาโนภายหลังตรวจจับกับสารประกอบแอลดีไฮด์	9
1.12	การเกิดปรากฏการณ์ surface plasmon resonance (SPR)	10
1.13	แนวคิดงานวิจัยของ Y. Yang และคณะ	11
1.14	โครงสร้างของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์	12
1.15	แนวคิดการตัดแปรพื้นผิว AuNPs ด้วยโมเลกุลเพอพาลด์	13
2.1	การสังเคราะห์ และตัดแปร AuNPs ด้วยเพอพาลด์	16
2.2	โครงสร้างของสารประกอบแอลดีไฮด์	19
3.1	ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b)	27
3.2	แสดงความเป็นไปได้ในการเกิดสภาวะการรวมตัว (aggregation state) ของ AuNPs@purpald	28
3.3	แสดงสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิล และสีของสารละลาย AuNPs และ AuNPs@purpald	29
3.4	สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ และการเรืองแสงของสารละลาย AuNPs และ AuNPs@purpald	30
3.5	การพลอตค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตรของ AuNPs ที่เวลาต่าง ๆ	31
3.6	การพลอตค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตรของ AuNPs@purpald ที่เวลาต่าง ๆ	32
3.7	สเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b) ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละตัว	34

3.8	สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ และภาพถ่ายของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b) ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละตัว	35
3.9	กราฟแท่งแสดงความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs และ AuNPs@purpald หลังทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิด ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$)	36
3.10	(a) และ (c) เป็นภาพถ่าย TEM ของ AuNPs และ AuNPsCSA ตามลำดับ และ (b) และ (d) เป็นภาพถ่าย TEM ของ AuNPs@purpald และ AuNPs@purpaldCSA ตามลำดับ	37
3.11	การเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์กับ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b)	39
3.12	สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b) ตั้งแต่เวลา 1-20 นาที หลังจากเติมสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ความเข้มข้น 1 mM ใน 16.67% DMSO:H ₂ O ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร	40
3.13	(a) ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของ AuNPs ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร (b) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้นในช่วง 0-1000 μM และกราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 10-150 μM	42
3.14	(a) ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของ AuNPs@purpald ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร (b) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้นในช่วง 0-1000 μM และกราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 10-150 μM	43
3.15	(a) ยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชันของ AuNPs และสีของสารละลาย AuNPs และ AuNPsCSA (b) กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงของสัญญาณยูวี-วิสซิเบิล และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ที่ความเข้มข้นในช่วง 100-350 μM	45
3.16	(a) ยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชันของ AuNPs@purpald และสีของสารละลาย AuNPs@purpald และ AuNPs@purpaldCSA (b) กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงของสัญญาณยูวี-วิสซิเบิล และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ที่ความเข้มข้นในช่วง 10-200 μM	46
3.17	กราฟแท่งแสดงความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ หลังจากได้รับการรบกวนจากสารประกอบแอลดีไฮด์อื่น ๆ	50
4.1	แนวคิดของงานวิจัยการใช้เซ็นเซอร์ระดับนาโนของ AuNPs ในการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์	51
S1	สเปกตรัม FT-IR ของซิเตรต (citrate) เพอพาลด์ (purpald) AuNPs และ AuNPs@purpald	58
S2	การแจกแจงขนาดของอนุภาค AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b)	59

S3	สเปกตรัม FT-IR ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลีไซลลดีไฮด์ของ AuNPs	60
S4	สเปกตรัม FT-IR ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลีไซลลดีไฮด์ของ AuNPs@purpald	60
S5	การแจกแจงขนาดของอนุภาค AuNPsCSA (a) และ AuNPs@purpaldCSA (b)	61
S6	สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ในการศึกษาการรบกวนระบบการตรวจจับสารประกอบซาลีไซลลดีไฮด์ของ AuNPs	62
S7	สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ในการศึกษาการรบกวนระบบการตรวจจับสารประกอบซาลีไซลลดีไฮด์ของ AuNPs@purpald	63



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs และ AuNPs@purpald	18
2.2	ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ที่ใช้ในฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน สำหรับ AuNPsCSA	21
2.3	ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ที่ใช้ในฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน สำหรับ AuNPs@purpaldCSA	22
2.4	ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ที่ใช้ในยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชัน สำหรับ AuNPsCSA	23
2.5	ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ใช้ในยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชัน สำหรับ AuNPs@purpaldCSA	24
2.6	ความเข้มข้นของสารประกอบแอลดีไฮด์ในอัตราส่วนซาลิไซลลดีไฮด์ต่อแอลดีไฮด์ตัวอื่น (SA:ald) เป็น 1:10	26
3.1	ค่าการดูดกลืนแสง และพื้นที่ใต้กราฟของควินิน ไบซัลเฟต (quinine bisulfate) และ AuNPs และ AuNPs@purpald ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ สำหรับการวัดผลได้ควอนตัม	48
3.2	ผลได้ควอนตัมของ AuNPs และ AuNPs@purpald เมื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์	49

สัญลักษณ์ และคำย่อ

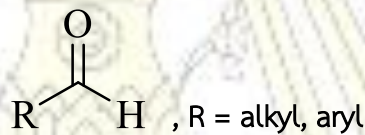
TEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (transmission electron microscopy)
FT-IR	ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy)
DLS	เทคนิคการวัดการกระเจิงแสง (dynamic light scattering)
AuNPs	อนุภาคทองคำระดับนาโน (gold nanoparticles)
AuNPs@purpald	อนุภาคทองคำระดับนาโนที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยเพอพาลด์ (modified gold nanoparticles by purpald)
HEP	เฮปทานาล (heptanal)
FOR	ฟอลมาลดีไฮด์ (formaldehyde)
BA	เบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde)
NBA	4-ไนโตรเบนซาลดีไฮด์ (4-nitrobenzaldehyde)
HBA	3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ (3-hydroxybenzaldehyde)
SA	ซาลิไซลัลดีไฮด์ (Salicylaldehyde)
h	ชั่วโมง (hour)
min	นาที (minute)
μL	ไมโครลิตร (microliter)
mL	มิลลิลิตร (milliliter)
cm	เซนติเมตร (centrimeter)
nm	นาโนเมตร (nanometer)
M	โมลาร์ (molar)
mM	มิลลิโมลาร์ (millimolar)
μM	ไมโครโมลาร์ (micromolar)
ppm	ส่วนในล้านส่วน (part per million)
λ	ความยาวคลื่น (wavelength)
λ_{ex}	ความยาวคลื่นกระตุ้น (excitation wavelength)
Φ	ผลได้ควอนตัม (quantum yield)
r.t.	อุณหภูมิห้อง (room temperature)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

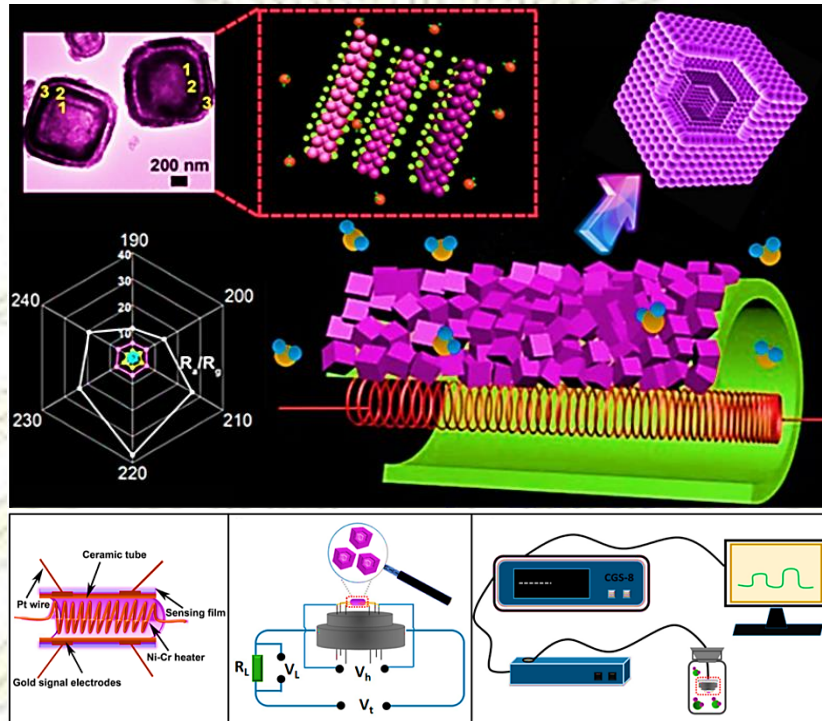
สารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehyde compounds) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซาลดีไฮด์ (carboxaldehyde group, CHO) เป็นส่วนประกอบหลัก ดังรูปที่ 1.1 โดยทั่วไปสารประกอบชนิดนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ อะลิฟาติกแอลดีไฮด์ (aliphatic aldehyde) เช่น ฟอรัมาลดีไฮด์ (formaldehyde) อะเซทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) โพรพานาล (propanal) เป็นต้น และ แอโรมาติกแอลดีไฮด์ (aromatic aldehyde) เช่น เบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde) ซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde) เป็นต้น โดยสารประกอบแอลดีไฮด์ และอนุพันธ์ของสารเหล่านี้สามารถพบได้ตามธรรมชาติ และร่างกายของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นในอากาศ อาหาร และอวัยวะของสิ่งมีชีวิต เนื่องจากมักเป็นองค์ประกอบพื้นฐานในการดำรงชีวิต เช่น น้ำมัน หรือน้ำตาล เป็นต้น อย่างไรก็ตาม สารประกอบแอลดีไฮด์บางชนิดสามารถส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ได้ ไม่ว่าจะเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) สารก่อให้เกิดโรคภูมิแพ้ (allergy) หรือเป็นพิษ (toxic) เป็นต้น¹⁻⁵ จากเหตุผลข้างต้น จะเห็นได้ว่า สารประกอบแอลดีไฮด์ควรได้รับการตรวจสอบทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณ



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของสารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehyde structure)

ในปัจจุบัน การตรวจวัดสารประกอบดังกล่าวมีเทคนิคที่ใช้หลากหลาย อาทิ เทคนิคเชิงโครมาโทกราฟี (chromatography) เช่น แก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography, GC) และโครมาโทกราฟีเหลวสมรรถนะสูง (high-performance liquid chromatography, HPLC) เป็นต้น^{6,7} รวมไปถึงการใช้เทคนิคโพลาร์กราฟี (polarography) และเคมีไฟฟ้า (electrochemistry)^{8,9} ซึ่งวิธีเหล่านี้สามารถวิเคราะห์สารได้อย่างรวดเร็ว และมีประสิทธิภาพค่อนข้างสูง

ในปี 2017 T. Zhou และคณะ¹⁰ ได้ตรวจวัดสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์ (formaldehyde) ในสถานะแก๊สผ่านลูกบาศก์กลวงของ ZnSnO_3 (hollow ZnSnO_3 cubes) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้น (hierarchy structure) ดังรูปที่ 1.2

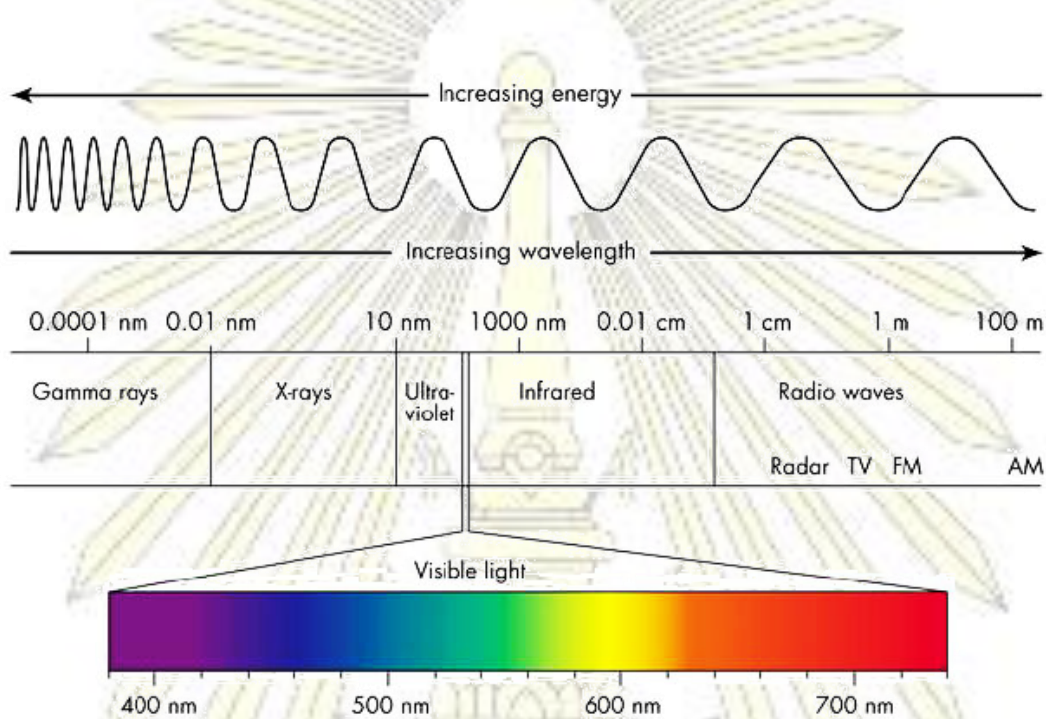


รูปที่ 1.2 แนวคิดของ T. Zhou และคณะ¹⁰

จากงานวิจัยนี้ พบว่า วัสดุที่ได้สังเคราะห์สามารถตรวจวัดสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์ได้อย่างจำเพาะเจาะจงมากกว่าสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นของวัสดุ นั่นคือ มีพื้นที่ผิวสูงผนังของชั้นบาง ไม่เกิดการรวมตัว (agglomeration) และมีสัดส่วนรูพรุนสูง ฉะนั้น ในการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของวัสดุจึงเกิดได้ง่าย จากนั้นจึงตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิควงจรไฟฟ้า (electrical circuit) ในการตรวจวัดปริมาณของแก๊สโมเลกุลเป้าหมาย

อย่างไรก็ตาม เทคนิคเหล่านี้มีความยุ่งยาก ค่าใช้จ่ายสูงในการตรวจวัด และซับซ้อน จึงจำเป็นต้องใช้ผู้เชี่ยวชาญ ดังนั้น จึงมีผู้วิจัยสนใจที่จะพัฒนาการตรวจสอบสารประกอบดังกล่าวให้รวดเร็ว และมีประสิทธิภาพสูง เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีเชิงแสง (optical spectroscopy) เช่น ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (fluorescence spectroscopy) จึงมีบทบาทในการตรวจวิเคราะห์สารประกอบแอลดีไฮด์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน มีขีดจำกัดการตรวจหา (limit of detection, LOD) ต่ำ กล่าวคือ มีความไว (sensitivity) และความจำเพาะเจาะจง (selectivity) สูง และง่ายต่อการวิเคราะห์ อีกทั้ง สามารถตรวจวัดสารได้ทันที (real-time dynamic testing) อีกด้วย^{11,12}

เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (fluorescence spectroscopy) เป็นส่วนหนึ่งในสเปกโทรสโกปีเชิงแสง (optical spectroscopy) โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล เป็นวิธีที่ใช้ในการตรวจวัดการดูดกลืนแสง (absorption) หรือการสะท้อนแสง (reflection) ที่ตกกระทบในช่วงแสงยูวี และแสงขาว (UV-visible light) ความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 1.3 โดยในการดูดกลืนแสงของสารจะส่งผลให้ สารได้รับพลังงาน และเกิดการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนที่เคลื่อนจากสถานะพื้น (ground state, S_0) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state, S_1) ซึ่งมีระดับพลังงานที่สูงกว่า ¹³



รูปที่ 1.3 ช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี และแสงขาว ¹⁴

ในการดูดกลืนแสง ณ ช่วงความยาวคลื่นหนึ่ง ๆ จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณ และชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) ¹⁵ ดังสมการที่ (1) ซึ่งเห็นได้ว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวจะแปรผันตรงซึ่งกันและกัน ดังนั้น เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่มักใช้ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ และสามารถนำไปคำนวณเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้

$$A = \epsilon cl \dots\dots(1)$$

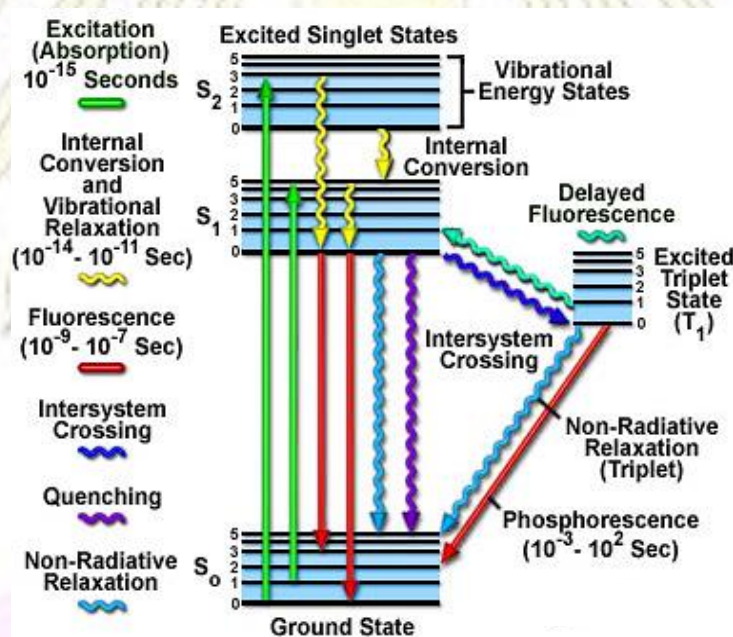
เมื่อ A = ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance)

ϵ = สมบัติจำเพาะของสารที่ดูดกลืน และวัดที่ความยาวค่าหนึ่ง (molar absorptivity, L/mol.cm)

l = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง หรือความกว้างของเซลล์ (path length, cm)

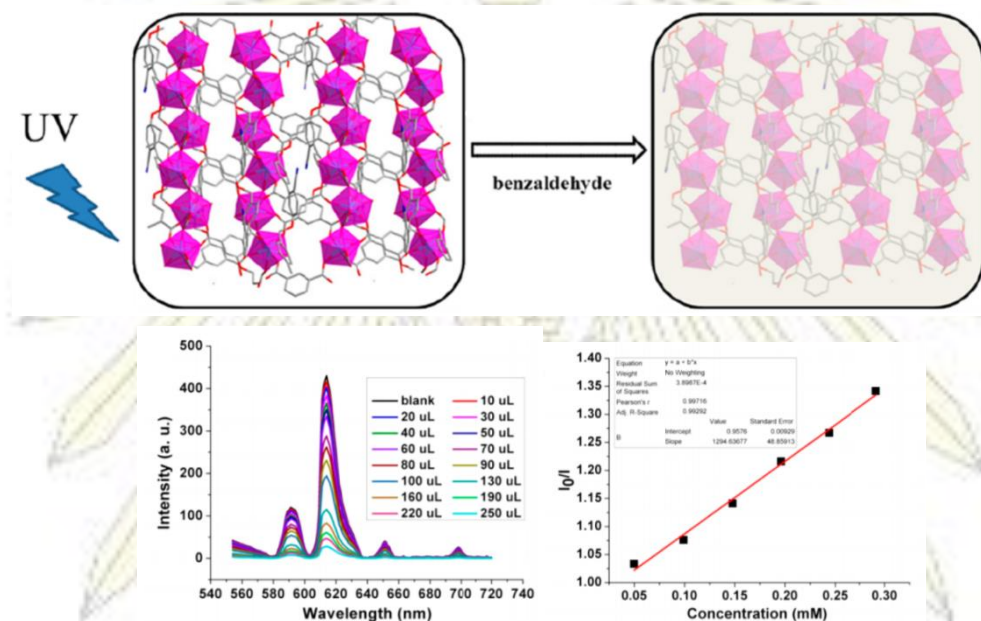
c = ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง (mol/L, M)

สำหรับเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีสามารถใช้ในการวิเคราะห์สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จากตัวอย่างผ่านอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกกระตุ้น ณ ความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน (absorption wavelength) โดยวัดสัญญาณจากแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากโมเลกุล เทคนิคนี้มีกลไกดังรูปที่ 1.4 ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนที่อยู่ ณ สถานะพื้น (ground state, S_0) ได้รับพลังงานแสงความยาวคลื่นสั้น หรือรังสียูวี ทำให้อิเล็กตรอนกระโดดไปยังสถานะกระตุ้น (excited state, S_1) อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนในชั้น S_1 มีความเสถียรต่ำจึงกลับเข้าสู่สถานะพื้นพร้อมกับปลดปล่อยพลังงานในรูปของโฟตอน (photon emission) เรียกการเปล่งแสงดังกล่าวว่า “ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence)” ซึ่งเป็นการเปลี่ยนชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะไม่มี การเปลี่ยน spin multiplicity ($S_1 \rightarrow S_0$) แต่มีการสูญเสียพลังงานไปบางส่วน เนื่องจากการชนกันของโมเลกุล (collision) การสั่น (vibration) และการถ่ายเทพลังงานสู่สิ่งแวดล้อม ส่งผลให้ความยาวคลื่นที่ปลดปล่อยออกมาจะมากกว่าหรือเท่ากับความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน (resonance หรือ direct line fluorescence) โดยการวาวแสงนี้จะเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้น ๆ ประมาณ 10^{-7} - 10^{-9} วินาที ซึ่งแตกต่างจากการเกิด “ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence)” ที่มีการเปลี่ยน spin multiplicity ($S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$) และเกิดขึ้นในช่วงเวลายาวนานกว่า ดังนั้น เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีจึงได้รับความนิยมมากในการตรวจวัด และเหมาะสำหรับวิเคราะห์สารที่สามารถเกิดการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้ ซึ่งทำให้สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาได้¹⁶



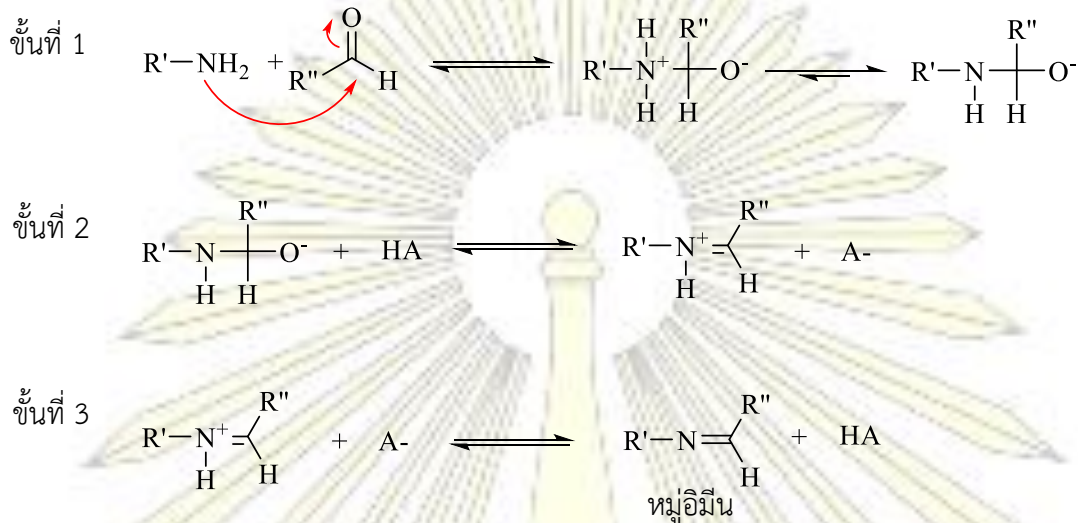
รูปที่ 1.4 กลไกการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence emission)¹⁷

ในปี 2017 Z. Sun และคณะ¹⁸ ได้ตรวจวัดปริมาณสารประกอบเบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde) ในน้ำ โดยใช้สารประกอบโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ (metal organic frameworks, MOFs) ที่มีการเติม (dope) หมูโลหะแลนทาไนด์(III) เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์เชิงแสง (optical sensor) ของเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (fluorescence spectroscopy) ดังรูปที่ 1.5 จากงานวิจัยนี้ พบว่า เมื่อสารประกอบเบนซาลดีไฮด์มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลงตามลำดับ (fluorescence quenching effect) อีกทั้ง ยังพบว่าวัสดุดังกล่าวมีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) สูงต่อเบนซาลดีไฮด์มากกว่าแอลดีไฮด์ชนิดอื่น ๆ



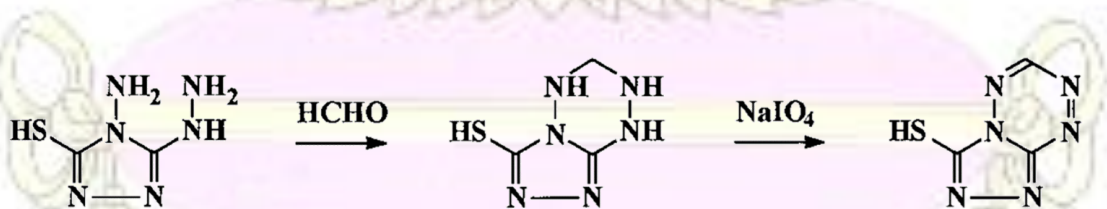
รูปที่ 1.5 หลักการทำงานของวัสดุเซ็นเซอร์ในการตรวจจับสารประกอบเบนซาลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

กลไกในการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ ส่วนใหญ่มักเกิดผ่านปฏิกิริยาการเกิด Schiff base (Schiff base formation) กล่าวคือ เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอมีน (amine group, NH_2) และหมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde group, CHO) ซึ่งจะให้สารผลิตภัณฑ์เป็นหมู่อิมีน (imine group; $\text{C}=\text{N}$)¹⁹ ดังรูปที่ 1.6



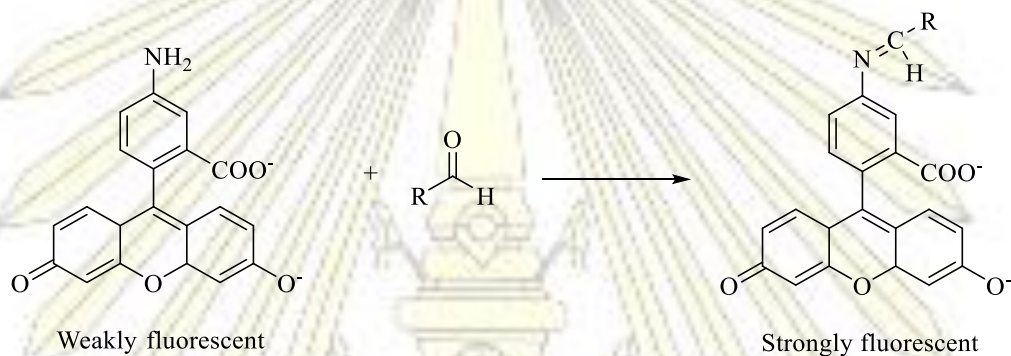
รูปที่ 1.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเกิด Schiff base (Schiff base formation)

ในปี 1995 M. S. Quesenberry และคณะ²⁰ ใช้รีเอเจนต์ 4-อะมิโน-3-ไฮดราซีน-5-เมอแคปโต-1,2,4-ไตรอะโซล-3-ไธออล หรือเพอพาลด์ (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole-3-thiol, purpald) ในการตรวจวัดสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์ (formaldehyde) จากการวิจัยนี้ พบว่า สารประกอบดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาเพอริออดเตออกซิเดชัน (periodate oxidation)²¹ กับหมู่ฟังก์ชันเอมีน (amine group) และหมู่ไฮดราซีน (hydrazine group) ของโมเลกุลเซ็นเซอร์เพอพาลด์ได้อย่างรวดเร็ว ดังรูปที่ 1.7 ซึ่งสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเพอพาลด์ ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) อีกทั้งพบว่า งานวิจัยนี้มีค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) ต่อฟอลมาลดีไฮด์เป็น 20 ppm ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างต่ำ และมีการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิล โดยเมื่อความเข้มข้นของสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์เพิ่มขึ้น พีคที่ความยาวคลื่น 549 นาโนเมตร ซึ่งเป็นพีคของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเพอพาลด์ และฟอลมาลดีไฮด์จะเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเพอพาลด์มีความจำเพาะเจาะจงต่อฟอลมาลดีไฮด์สูง



รูปที่ 1.7 ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์ กับเพอพาลด์

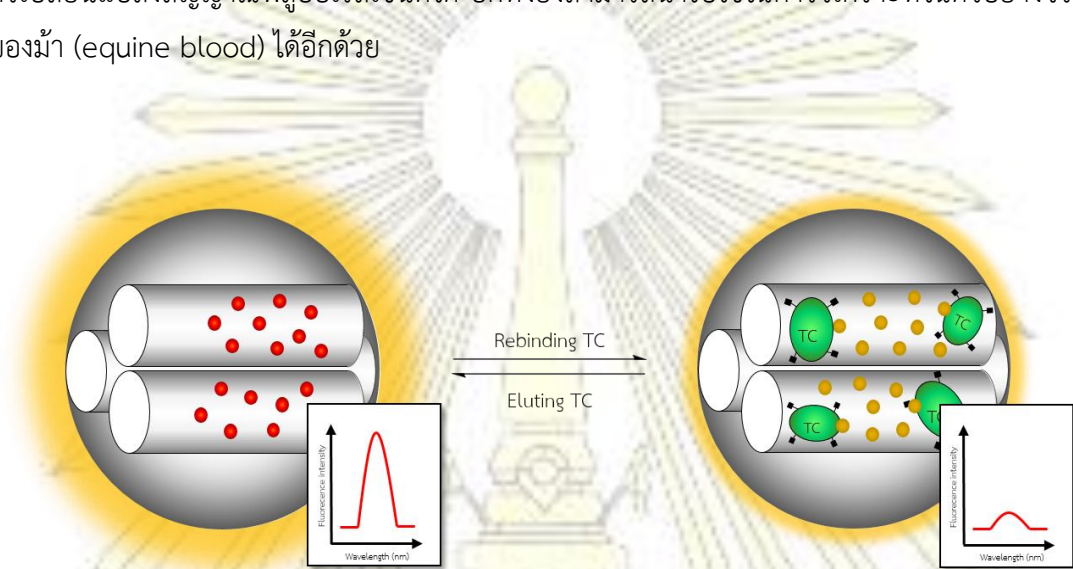
ในปี 2010 Y. Xing และคณะ ²² ได้สังเคราะห์โมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วย 5-อะมิโนฟลูออเรสซิน (5-aminofluorescein) เป็นฟลูออเรสเซนโดโพรบที่ใช้ในการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ทั้งชนิดละลายน้ำ ได้แก่ อะเซทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) และโพรพิโอนัลดีไฮด์ (propionaldehyde) และไม่ละลายน้ำ ได้แก่ บิวทิลอัลดีไฮด์ (butyraldehyde) และฟีนิลอะเซทัลดีไฮด์ (phenylacetaldehyde) โดยผลการวิจัย พบว่า โมเลกุลเซ็นเซอร์ดังกล่าวสามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงขึ้นหลังเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิด ดังรูปที่ 1.8 และสามารถแยกแยะสารประกอบประเภทคีโตน และกรดออกจากสารประกอบแอลดีไฮด์ได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่า โมเลกุลเซ็นเซอร์ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์ได้หลายชนิด และให้ผลการทดลองที่ไม่แตกต่างกัน กล่าวคือ มีความจำเพาะ (selectivity) ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ค่อนข้างต่ำ



รูปที่ 1.8 ปฏิกิริยาระหว่าง 5-อะมิโนฟลูออเรสซิน กับสารประกอบแอลดีไฮด์

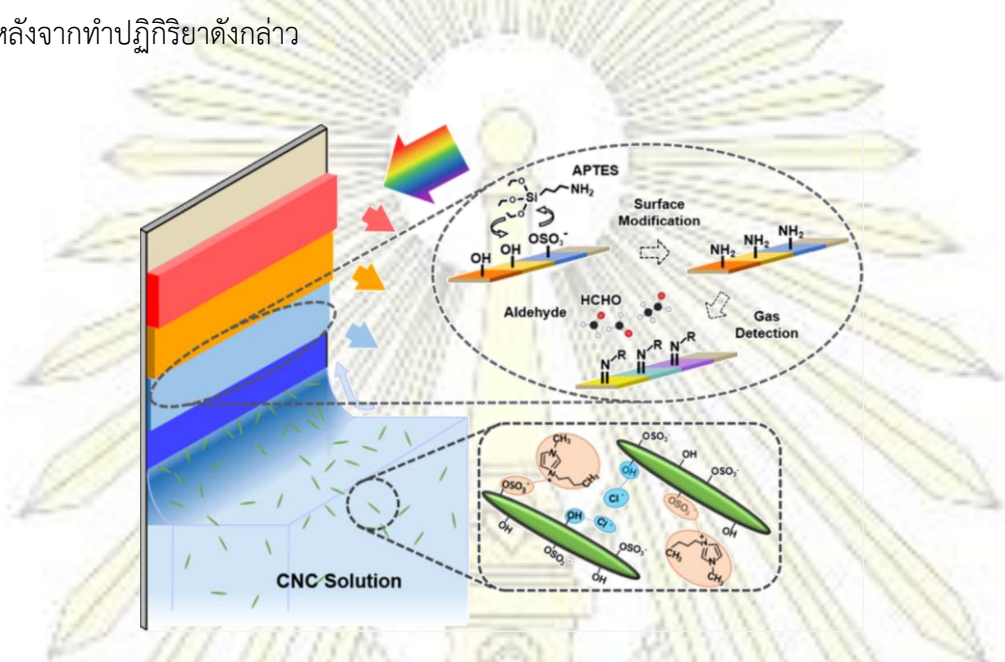
วัสดุนาโน (nanomaterials; NMs) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายจากผู้วิจัยในวงการวิทยาศาสตร์ เช่น ควอนตัมดอท (quantum dot) หรือท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) อนุภาคนาโนที่มีรูพรุน (porous nanoparticles) เป็นต้น ²³⁻²⁶ สืบเนื่องมาจากสมบัติเฉพาะและโดดเด่นของวัสดุนาโน อาทิ มีขนาดเล็ก สามารถดัดแปรพื้นผิวได้ มีความสามารถในการเข้ากันได้ทางชีวภาพ (good biocompatibility) มีการกระจายตัว และมีเสถียรภาพที่สูง ²⁷⁻²⁹ จึงทำให้วัสดุนาโนมีความสามารถในการนำไปใช้ประโยชน์หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็น ตัวตรวจวัดทางชีวภาพ (biosensing) ตัวขนส่งยา (drug delivery) หรือภาพถ่ายฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent imaging) เป็นต้น ^{30,31}

ในปี 2016 L. Zhang และคณะ³² ได้พัฒนาตัวตรวจวัดทางฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescent sensor) ในการตรวจจับสารเตตราไซคลีน (tetracycline, TC) โดยใช้ซิลิกาที่มีรูพรุนระดับมีโซ (mesoporous silica, MSNs) เป็นวัสดุของแข็ง (solid state) และใช้ควอนตัมดอท (quantum dots, QDs) ในการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาให้มีความจำเพาะมากขึ้น และเพิ่มค่าสัญญาณของฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัด ดังรูปที่ 1.9 จากการทดลองพบว่า วัสดุระดับนาโนที่สังเคราะห์ข้างต้นสามารถนำมาใช้ในการตรวจวัดสารประกอบเตตราไซคลีน โดยการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้ อีกทั้งยังสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์หินตัวอย่างจริง เช่น เลือดของม้า (equine blood) ได้อีกด้วย



รูปที่ 1.9 แนวคิดงานวิจัยของ L. Zhang และคณะ

ในปี 2018 W. Song และคณะ³³ ได้ใช้วัสดุระดับนาโนในการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ที่อยู่ในสถานะแก๊ส โดยการสร้างฟิล์มบางที่ฉาบด้วยผลึกเซลลูโลสระดับนาโน (cellulose Nanocrystals, CNCs) ดังรูปที่ 1.10 ซึ่งสีบนพื้นผิวของฟิล์มที่แตกต่างกันได้จากการปรับเปลี่ยนสถานะของสารละลายผลึกเซลลูโลสระดับนาโน โดยในงานวิจัยนี้มีการตัดแปรพื้นผิวที่ฉาบด้วยผลึกเซลลูโลสระดับนาโนด้วยหมู่เอมีน เพื่อให้วัสดุที่ได้สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์ได้ และสามารถตรวจวัดสี (colorimetric sensor) ที่ได้ของวัสดุหลังจากทำปฏิกิริยาดังกล่าว



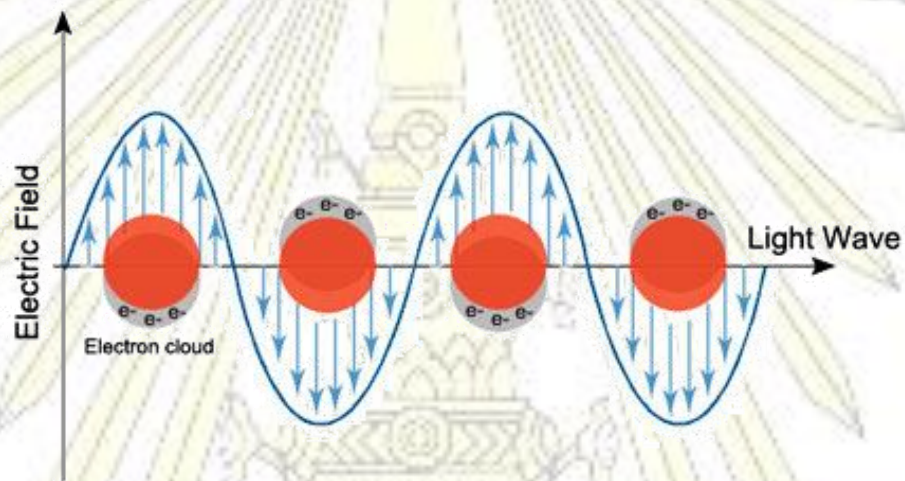
รูปที่ 1.10 แนวคิดของงานวิจัยในการสร้างฟิล์มบางที่มีการฉาบด้วยผลึกเซลลูโลสระดับนาโน

จากงานวิจัยนี้ได้ผลออกมาว่า สามารถแยกแยะความแตกต่างของสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดต่าง ๆ ได้อย่างสิ้นเชิง ดังแสดงในรูปที่ 1.11 กล่าวคือ เมื่อนำวัสดุดังกล่าวไปทำการตรวจวัดกับสารประกอบฟอลมาลดีไฮด์ (formaldehyde) จะให้สีของฟิล์มที่แตกต่างจากเมื่อตรวจจับกับสารประกอบโพรพานาล (propanal) ซึ่งบ่งบอกได้ว่า วัสดุดังกล่าวมีความจำเพาะต่อสารประกอบแอลดีไฮด์เท่านั้น กล่าวคือ วัสดุระดับนาโนสามารถนำมาใช้ในการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ได้



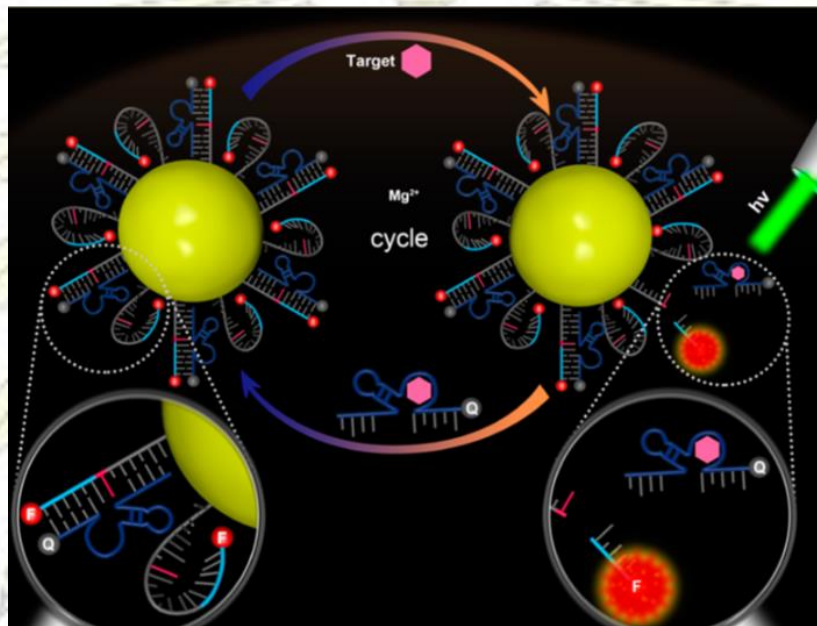
รูปที่ 1.11 ฟิล์มบางที่มีการฉาบด้วยผลึกเซลลูโลสระดับนาโนภายหลังตรวจจับกับสารประกอบแอลดีไฮด์

อนุภาคทองคำระดับนาโน (gold nanoparticles, AuNPs) เป็นวัสดุระดับนาโนชนิดหนึ่งที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ (colloidal gold) โดยอนุภาคชนิดนี้สามารถนำมาใช้ในการดัดแปรพื้นผิว (surface modification) ซึ่งสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสี และสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้³⁴⁻³⁶ เนื่องจากจากลักษณะของพื้นผิวของอนุภาคทองคำระดับนาโนเป็น surface plasmon resonance (SPR)³⁷ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับแสง กล่าวคือ บนพื้นผิวของอนุภาคจะมีการเคลื่อนที่ และการสั่นของอิเล็กตรอนอยู่รอบ ๆ ดังรูปที่ 1.12 เมื่อมีการเติมสารใด ๆ ลงไปเกาะที่พื้นผิวของอนุภาค หรือขนาดของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไป จะส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนผิวอนุภาคดังกล่าวเปลี่ยนแปลง นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงการดูดกลืน (absorption) และการกระเจิงแสง (scattering) ดังนั้น อนุภาคทองคำระดับนาโนจึงเหมาะที่จะนำมาเป็นเซ็นเซอร์เชิงแสง (optical sensor) ในการตรวจวัดสารประกอบต่าง ๆ ซึ่งในปัจจุบันพบว่า มีผู้วิจัยนำอนุภาคทองคำระดับนาโนมาใช้ประโยชน์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีเสถียรภาพที่สูง และสมบัติเฉพาะตัว



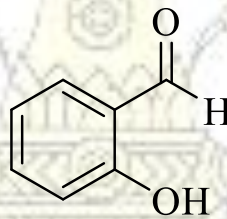
รูปที่ 1.12 การเกิดปรากฏการณ์ surface plasmon resonance (SPR)

ในปี 2016 Y. Yang และคณะ³⁸ ได้ทำการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคทองคำระดับนาโนด้วย aptazyme ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่มีลักษณะคล้ายสายดีเอ็นเอ (DNAzyme) เพื่อใช้ในการตรวจวัดโมเลกุลทางชีวภาพ (biomolecule) เช่น อะดีโนซีนไตรฟอสเฟต (adenosine triphosphate, ATP) ไซโตซีนไตรฟอสเฟต (cytosine triphosphate, CTP) กัวนีนไตรฟอสเฟต (guanine triphosphate, GTP) และยูราซิลไตรฟอสเฟต (uracil triphosphate, UTP) เป็นต้น โดยโมเลกุลเป้าหมายที่ถูกตรวจจับ จะขึ้นอยู่กับเบสบนสาย aptazyme ดังรูปที่ 1.13 จากผลการวิจัย พบว่า อนุภาคทองคำระดับนาโนที่ถูกดัดแปรด้วยสาย aptazyme สามารถนำไปใช้ตรวจวัดภายในเซลล์ (living cell) ได้ ดังนั้น อนุภาคทองคำระดับนาโนจึงมีประโยชน์สำคัญในการเป็นตัวตรวจวัด หรือเซ็นเซอร์ (sensor) สำหรับสารประกอบต่าง ๆ



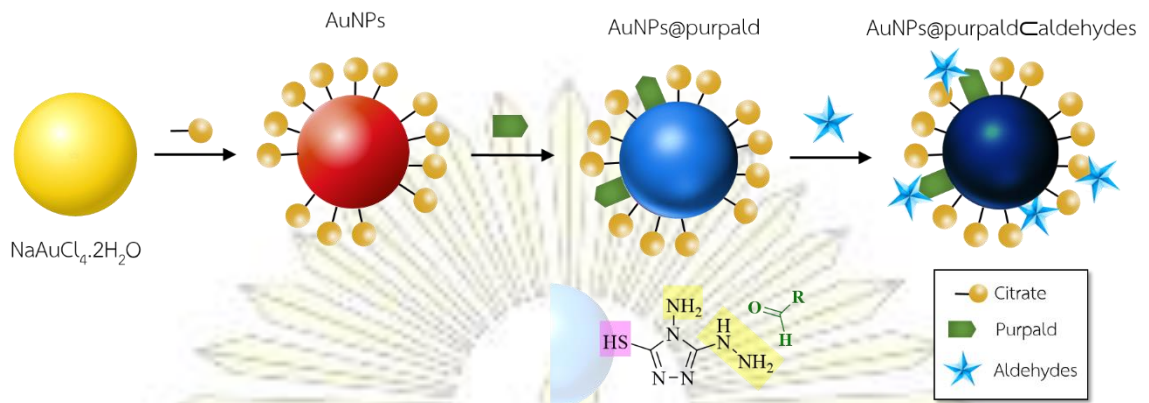
รูปที่ 1.13 แนวคิดงานวิจัยของ Y. Yang และคณะ

ซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA) เป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดหนึ่งซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 1.14 โดยสารประกอบนี้มักพบเป็นส่วนประกอบของ buckwheat groats และ *Filipendula vulgaris* ซึ่งเป็นพืชที่มักนำไปทำเป็นอาหารสัตว์ เนื่องจากซาลิไซลัลดีไฮด์มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของสิ่งมีชีวิตจำพวกแบคทีเรีย (bacteria) และฟังไจ (fungi) ดังนั้น สารชนิดนี้จึงมีบทบาทสำคัญในสิ่งแวดล้อมอุตสาหกรรมเคมี และร่างกายของมนุษย์เป็นอย่างมาก ในทางตรงกันข้าม สารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ก็สามารถให้โทษแก่มนุษย์ได้เช่นกัน เนื่องจาก ในปัจจุบันพบว่าสารประกอบนี้มีพิษ (toxic) ที่สามารถนำไปใช้ในการผลิตเป็นยาฆ่าแมลง หากมนุษย์ได้รับผ่านเข้าร่างกายไม่ว่าจะเป็นทางการสัมผัส การสูดดม หรือการรับประทานเป็นปริมาณมาก สารนี้จะส่งผลเสียอย่างร้ายแรงแก่ระบบภายนอก และภายในร่างกาย ³⁹ นอกจากนี้ พบว่าได้มีการนำสารนี้ใช้ในอุตสาหกรรมแพร่หลาย ส่งผลให้เกิดผลข้างเคียง (side effect) ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์อย่างมหาดศาล เช่น สารประกอบดังกล่าวสามารถเกิดการปนเปื้อนได้ในอุตสาหกรรมอาหาร ซึ่งจะส่งผลอันตรายต่อมนุษย์ เพราะสามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดอะมิโนในร่างกายได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งส่งผลให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์ร่างกายได้ อีกทั้งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้น (precursor) ของการเกิดปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ (byproduct) ที่สร้างมลพิษทางอากาศ เช่น เมื่อซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde) ทำปฏิกิริยากับไดเมทิลอะซิโตนไดคาร์บอกซิเลต (dimethyl acetylenedicarboxylate) จะให้ผลพลอยได้ของปฏิกิริยาเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) ออกมาจำนวนมาก เป็นต้น ⁴⁰



รูปที่ 1.14 โครงสร้างของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์

จากการทบทวนวรรณกรรมที่กล่าวไปข้างต้น จะเห็นได้ว่า สารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์มีความอันตรายต่อมนุษย์ค่อนข้างสูง ซึ่งงานวิจัยที่มีการใช้วัสดุระดับนาโน เช่น อนุภาคทองคำระดับนาโน ในการตรวจวัดสารประกอบชนิดนี้มีค่อนข้างน้อย ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะออกแบบเซ็นเซอร์ระดับนาโน (nanosensor) ในการตรวจวัดสารประกอบดังกล่าว โดยการดัดแปรผิวของอนุภาคทองคำระดับนาโนด้วยเพอพาลด์ (purpal) ซึ่งสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงสัญญาณได้จากการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย รวมถึงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณยูวี-วิสิเบิล และฟลูออเรสเซนซ์ได้ ซึ่งได้มีแนวคิดในการดัดแปรพื้นผิว AuNPs ด้วยโมเลกุลเพอพาลด์ เพราะ จากโครงสร้างโมเลกุลนั้นประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถจับกับทองแดงได้ และมีหมู่เอมีนที่น่าจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่แอลดีไฮด์ได้ตาม ทางผู้วิจัยได้คาดว่าเมื่อเกิดอันตรกิริยากับแอลดีไฮด์แล้ว จะทำให้สมบัติเชิงแสงของเซ็นเซอร์เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งแนวคิดนี้ได้แสดงดังรูปที่ 1.15



รูปที่ 1.15 แนวคิดการตัดแปรพื้นผิว AuNPs ด้วยโมเลกุลเพอพาลด์

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อให้เซ็นเซอร์ระดับนาโนโดยการตัดแปรผิวอนุภาคทองคำระดับนาโนด้วยฟลูออเรสเซนต์โพรบในการตรวจวัดสารประกอบซาลีไซลลิตีไฮด์ ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนต์สเปกโทรสโกปี

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้อนุภาคทองคำระดับนาโนที่ตัดแปรด้วยฟลูออเรสเซนต์โพรบชนิดใหม่ ซึ่งสามารถใช้ในการตรวจวัดสารประกอบซาลีไซลลิตีไฮด์ได้

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์

2.1.1 เครื่องมือในการวิเคราะห์

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) รุ่น JEOL JEM 2010 field emission gun operated ที่ 200 กิโลโวลต์ ซึ่งใช้ในการวัดขนาด และตรวจสอบลักษณะของ AuNPs และ AuNPs@purpald รวมทั้งก่อน และหลังการทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์ผ่านการใช ImageJ software ของ Scion Corporation
- เครื่องมือวัดการกระเจิงแสง (dynamic light scattering, DLS) ยี่ห้อ Malvern ซึ่งใช้ในการวัดขนาดอนุภาคนาโน และศักย์ซีต้า (Zetasizer) ของ AuNPs และ AuNPs@purpald รวมทั้งก่อน และหลังการทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์
- ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) รุ่น Varian Cary 50 Probe UV-Visible spectrometer ซึ่งใช้ในการศึกษาอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs และ AuNPs@purpald กับสารประกอบแอลดีไฮด์
- ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (fluorescent spectroscopy) รุ่น Varian Eclipse Probe fluorescence spectrometer ซึ่งใช้ในการศึกษาการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ของ AuNPs และ AuNPs@purpald
- ไอโฟน 6 พลัส

2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

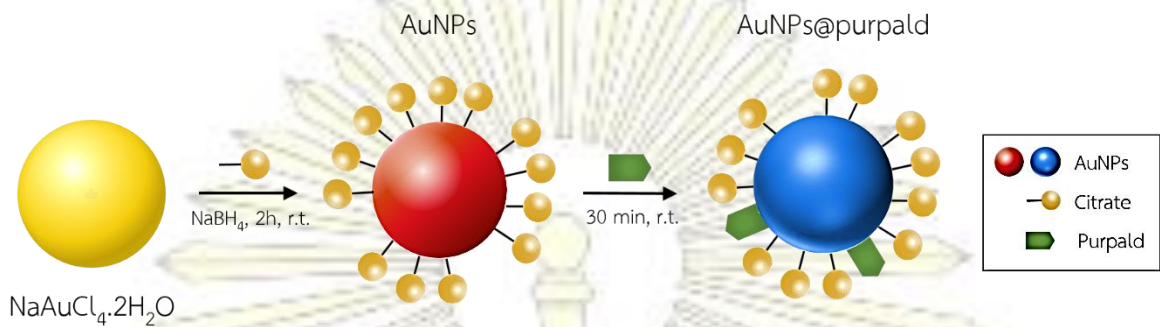
- ไมโครปิเปต (micropipette) ขนาด 20, 200, 1000 และ 5000 μL
- ขวดเก็บสารสีชา ขนาด 5 mL
- ขวดเก็บสารใส (vials) ขนาด 3, 5, 15 และ 20 mL
- ปีกเกอร์ ขนาด 25 mL
- ขวดกั่นกลม ขนาด 125 mL
- ควอตส์คิวเวตต์ (quartz cuvette) ขนาด 3 mL
- กระจกตวง ขนาด 10 และ 25 mL
- เครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer)
- แท่งแม่เหล็กคนสาร (magnetic bar)
- โถดูดความชื้น (desiccator)
- การทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze dryer)
- ตู้อบ

2.1.3 สารเคมี

- โซเดียมเตตระคลอโรอโรอเรต(III)ไดไฮเดรต (Sodium tetrachloroaurate(III) dihydrate, $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) จาก Aldrich
- โซเดียมซิเตรต (Sodium citrate, $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_7$) จาก Aldrich
- โซเดียมโบโรไฮเดรต (Sodium borohydride, NaBH_4) จาก Aldrich
- 4-อะมิโน-3-ไฮดราซิโน-5-เมอแคปโต-1,2,4-ไตรอะโซล-3-ไธอ (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole-3-thiol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S}$) หรือเพอพาลด์ (purpald) จาก Alfa Aesar
- ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide, $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) จาก Merck
- เฮปทานาล (Heptanal, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) จาก Merck
- ฟออลมาลดีไฮด์ (Formaldehyde, CH_2O) จาก Aldrich
- เบนซาลดีไฮด์ (Benzaldehyde, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) จาก Aldrich
- 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ (3-hydroxybenzaldehyde, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) จาก Aldrich
- 4-ไนโตรเบนซาลดีไฮด์ (4-nitrobenzaldehyde, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$) จาก Aldrich
- ซาลิไซลัลดีไฮด์ (Salicylaldehyde, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$) จาก Aldrich
- ควินอนไบซัลเฟต (Quinone bisulfate, $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$) จาก Aldrich
- กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) จาก Merck

2.2 การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์

2.2.1 การสังเคราะห์เซ็นเซอร์ระดับนาโน และการตัดแปรพื้นผิว



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ และตัดแปร AuNPs ด้วยเพอพาลด์

2.2.1.1 การสังเคราะห์ AuNPs ด้วยซิเตรต

การสังเคราะห์อนุภาคทองคำระดับนาโน (AuNPs) ในน้ำด้วยวิธีของเทอเกวิช (Turkevich method) หรือซิเตรตรีดักชัน (citrate reduction)⁴¹ โดยซิงโครเนียมซิเตรต ปริมาณ 0.037 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 50 mL ละลายด้วยน้ำ Milli-Q 50 mL แล้วคนสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นซิงโครเนียมโบโรไฮไดรด์ ปริมาณ 0.075 g ใส่ขวดสีชาขนาด 5 mL ละลายด้วยน้ำ Milli-Q 2 mL แล้วคนสารละลายให้เข้ากัน หลังจากนั้นปิเปตสารละลายซิเตรตคลอโรอโรอโรเรต(III)ไดไฮไดรด์ ความเข้มข้น 0.1 mM ปริมาตร 50 μL ลงในขวดก้นกลมขนาด 50 mL แล้วเจือจางด้วยน้ำ Milli-Q 20 mL จากนั้นปิเปตสารละลายซิเตรต ความเข้มข้น 2.5 mM ปริมาตร 20 mL ลงในสารละลายข้างต้น คนเป็นเวลา 20 นาที ปิเปตสารละลายซิเตรตโบโรไฮไดรด์ ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 50 μL ลงในสารละลายผสม คนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง

2.2.1.2 การตัดแปรพื้นผิวของ AuNPs ด้วยเพอพาลด์

ซิง 4-อะมิโน-3-ไฮดราซีน-5-เมอแคปโต-1,2,4-ไตรอะโซล-3-โธออล หรือเพอพาลด์ ปริมาณ 1.47 mg ลงในขวดเก็บสารใสขนาด 15 mL ละลายด้วยตัวทำละลาย DMSO 10 mL คนให้สารละลายเข้ากัน

หลังจากนั้นปิเปตสารละลาย AuNPs ที่ได้จากข้อ 2.2.1.1 ปริมาตร 10 mL เจือจางด้วย 16.67% DMSO:H₂O ปริมาตร 1.90 mL แล้วปิเปตสารละลายเพอพาลด์ ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 0.10 mL จากนั้นคนเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง

2.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

2.2.2.1 การวิเคราะห์ขนาด และสัณฐานของเซ็นเซอร์ระดับนาโนด้วยวิธี TEM และ DLS

ขนาด และสัณฐานของ AuNPs และ AuNPs@purpald วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน เตรียมตัวอย่างได้โดยการหยดสารละลาย AuNPs แต่ละชนิดลงบนกริดทองแดงที่ถูกเคลือบด้วยคาร์บอน (carbon-coated copper grid) นอกจากนี้ ยังวิเคราะห์ลักษณะดังกล่าวด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง เตรียมตัวอย่างได้โดยการเจือจางสารละลาย AuNPs ปริมาตร 2 mL ด้วย 16.67% DMSO:H₂O จนมีปริมาตรสุดท้ายเป็น 5 mL

2.2.2.2 การศึกษาสมบัติเชิงแสงของ AuNPs ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี

ปิเปตสารละลาย AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 1.68 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ เจือจางด้วยสารละลาย DMSO ปริมาตร 0.12 mL จากนั้นปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O จนมีปริมาตรสุดท้ายเป็น 2.00 mL คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที แล้วนำไปวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ ภายใต้สภาวะดังแสดงในตารางที่ 2.1

2.2.2.3 การศึกษาสมบัติเชิงแสงของ AuNPs@purpald ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี

ปิเปตสารละลาย AuNPs@purpald ปริมาตร 1.80 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ จากนั้นปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O จนมีปริมาตรสุดท้ายเป็น 2.00 mL คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที แล้วนำไปวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนส์ ภายใต้สภาวะดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs และ AuNPs@purpald

	AuNPs	AuNPs@purpald
Excitation wavelength (nm)	377	377
Start (nm)	387	387
Stop (nm)	800	800
Width of excitation and emission slit (nm)	5	5
Smoothing factor	19	19
Scan rate (nm/min)	600	600
PMT	700	700
Range of emission spectrum (nm)	430-685	400-685

2.2.3 การศึกษาเสถียรภาพในการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

2.2.3.1 การศึกษาเสถียรภาพในการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ AuNPs

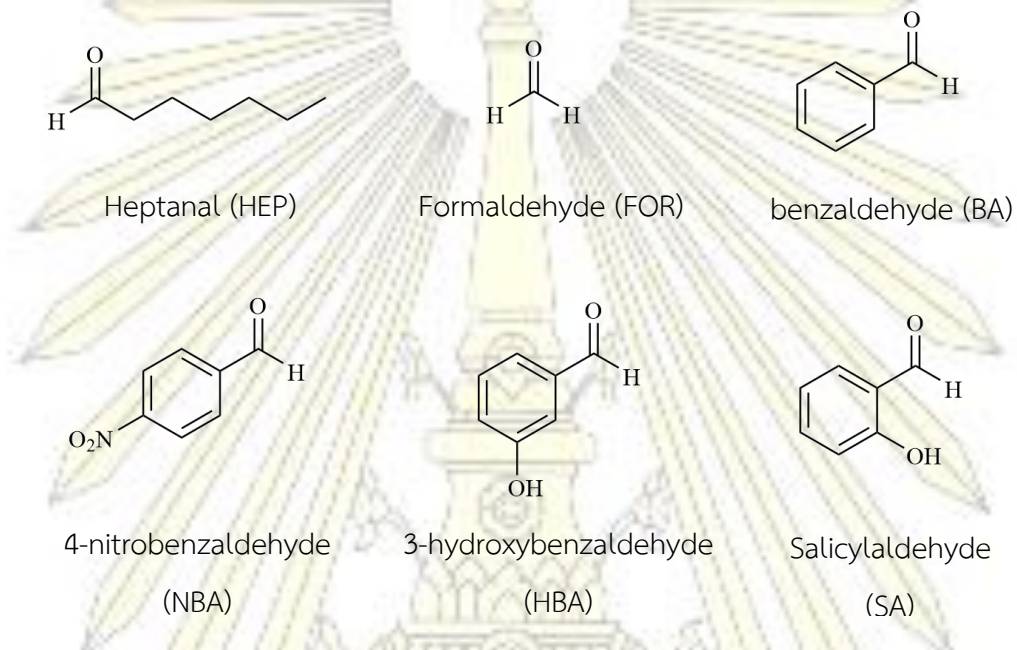
ปิเปต AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 2.00 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ ซึ่งมีระยะที่แสงส่องผ่าน (path length) เป็น 1 cm แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร ด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี ในช่วงเวลาต่าง ๆ ตั้งแต่ 0-30 วัน

2.2.3.2 การศึกษาเสถียรภาพในการดูดกลืนแสงของเซ็นเซอร์ AuNPs@pupald

ปิเปต AuNPs@purpald ปริมาตร 2.00 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ ซึ่งมีระยะที่แสงส่องผ่านเป็น 1 cm แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร ด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี ในช่วงเวลาต่าง ๆ ตั้งแต่ 0-120 นาที

2.3 การศึกษาการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

สำหรับการศึกษาการเลือกจำเพาะของ AuNPs และ AuNPs@purpald กับสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence spectroscopy) ซึ่งสารประกอบแอลดีไฮด์ที่ใช้ในการศึกษา มีดังต่อไปนี้ เฮปทานาล (heptanal, HEP) ฟออลมาลดีไฮด์ (formaldehyde, FOR) เบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde, BA) 4-ไนโตรเบนซาลดีไฮด์ (4-nitrobenzaldehyde, NBA) 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ (3-hydroxybenzaldehyde, HBA) และซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA) ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของสารประกอบแอลดีไฮด์

2.3.1 การศึกษาการเลือกจำเพาะ (selectivity) ของ AuNPs ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

ปิเปตสารละลาย AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 1.68 mL ลงในควอตซ์คิวเวตท์ เจือจางด้วยสารละลาย DMSO ปริมาตร 0.12 mL จากนั้นปิเปตสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิด ความเข้มข้น 1.0 mM ปริมาตร 0.2 mL ลงในสารละลายผสม คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำไปตรวจวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์

2.3.2 การศึกษาการเลือกจำเพาะ (selectivity) ของ AuNPs@purpald ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

ปิเปตสารละลาย AuNPs@purpald ปริมาตร 1.80 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ ปิเปตสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิด ความเข้มข้น 1.0 mM ปริมาตร 0.2 mL ลงในสารละลายผสม คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำไปตรวจวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์

2.3.3 การศึกษาสมบัติการตรวจวัดของเซ็นเซอร์ระดับนาโนต่อสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA)

2.3.3.1 การหาเวลาที่เหมาะสมของอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs กับซาลิไซลัลดีไฮด์

ปิเปตสารละลาย AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 1.68 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ เจือจางด้วยสารละลาย DMSO ปริมาตร 0.12 mL ปิเปตสารละลายซาลิไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM ปริมาตร 0.2 mL ลงในสารละลายผสม กำหนดเวลาในการทำอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ตั้งแต่ 0-20 นาที

2.3.3.2 การหาเวลาที่เหมาะสมของอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs@purpald กับซาลิไซลัลดีไฮด์

ปิเปตสารละลาย AuNPs@purpald ปริมาตร 1.80 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ ปิเปตสารละลายซาลิไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM ปริมาตร 0.2 mL ลงในสารละลายผสมข้างต้น กำหนดเวลาในการทำอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs@purpald กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี ตั้งแต่ 0-20 นาที



2.3.3.3 การศึกษาฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน (fluorescent titration) ของเซ็นเซอร์ AuNPs-CSA

ปิเปตสารละลาย AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 1.68 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ เจือจางด้วยสารละลาย DMSO ปริมาตร 0.12 mL ปิเปตสารละลายซาลิไซลลัตไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM และตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O ในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำไปตรวจวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ณ ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 378 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.2 ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลลัตไฮด์ที่ใช้ในฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน สำหรับ AuNPs-CSA

ครั้งที่	ความเข้มข้นสุดท้ายของซาลิไซลลัตไฮด์ใน 2.00 mL (μM)	ปริมาตรของซาลิไซลลัตไฮด์ใน stock solution (μL)	ปริมาตรของตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H ₂ O (μL)
1	10	2	198
2	25	5	195
3	50	10	190
4	75	15	185
5	100	20	180
6	125	25	175
7	150	30	170
8	200	40	160
9	250	50	150
10	300	60	140
11	350	70	130
12	400	80	120
13	450	90	110
14	500	100	100
15	750	150	50
16	1000	200	0

2.3.3.4 การศึกษาฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน (fluorescent titration) ของเซ็นเซอร์ AuNPs@purpaldCSA

ปิเปตสารละลาย AuNPs@purpald ปริมาตร 1.80 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ ปิเปตสารละลายซาลิไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM และตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O ในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำไปตรวจวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ณ ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 378 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.3 ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ที่ใช้ในฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชัน สำหรับ AuNPs@purpaldCSA

ครั้งที่	ความเข้มข้นสุดท้ายของซาลิไซลัลดีไฮด์ใน 2.00 mL (μM)	ปริมาตรของซาลิไซลัลดีไฮด์ใน stock solution (μL)	ปริมาตรของตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H ₂ O (μL)
1	10	2	198
2	25	5	195
3	50	10	190
4	75	15	185
5	100	20	180
6	125	25	175
7	150	30	170
8	200	40	160
9	250	50	150
10	300	60	140
11	350	70	130
12	400	80	120
13	450	90	110
14	500	100	100
15	750	150	50
16	1000	200	0

2.3.3.5 การศึกษาอายุ-วิสซิเบิลไทเทรชันของเซ็นเซอร์ AuNPsCSA

ปิเปตสารละลาย AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 1.68 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ เจือจางด้วยสารละลาย DMSO ปริมาตร 0.12 mL ปิเปตสารละลายซาลิไซลลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM และตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O ในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.4 คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำไปตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.4 ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ที่ใช้ในยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชัน สำหรับ AuNPsCSA

ครั้งที่	ความเข้มข้นสุดท้ายของซาลิไซลลดีไฮด์ใน 2.00 mL (μ M)	ปริมาตรของซาลิไซลลดีไฮด์ใน stock solution (μ L)	ปริมาตรของตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H ₂ O (μ L)
1	10	2	198
2	25	5	195
3	50	10	190
4	75	15	185
5	100	20	180
6	125	25	175
7	150	30	170
8	200	40	160
9	250	50	150
10	300	60	140
11	350	70	130
12	400	80	120
13	450	90	110
14	500	100	100
15	750	150	50
16	1000	200	0

2.3.3.6 การศึกษาอายุ-วิสซิเบิลไทเทรชันของเซ็นเซอร์ AuNPs@purpaldCSA

ปิเปตสารละลาย AuNPs@purpald ปริมาตร 1.80 mL ลงในควอตส์คิวเวตท์ ปิเปตสารละลายซาลิไซลต์ไฮดริส ความเข้มข้น 1.0 mM และตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O ในปริมาณต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.5 คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นนำไปตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.5 ปริมาณของสารประกอบซาลิไซลต์ไฮดริสใช้ในยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชัน สำหรับ AuNPs@purpaldCSA

ครั้งที่	ความเข้มข้นสุดท้ายของซาลิไซลต์ไฮดริสใน 2.00 mL (μ M)	ปริมาตรของซาลิไซลต์ไฮดริสใน stock solution (μ L)	ปริมาตรของตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H ₂ O (μ L)
1	10	2	198
2	25	5	195
3	50	10	190
4	75	15	185
5	100	20	180
6	125	25	175
7	150	30	170
8	200	40	160
9	250	50	150
10	300	60	140
11	350	70	130
12	400	80	120
13	450	90	110
14	500	100	100
15	750	150	50
16	1000	200	0

2.3.4 การหาผลได้ควอนตัม (quantum yield, Φ) ของเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับสารประกอบซาลีไซลัลดีไฮด์

2.3.4.1 การหาผลได้ควอนตัมของ AuNPs@CSA

ปิเปตสารละลาย AuNPs ความเข้มข้น 0.1234 mM ปริมาตร 1.68 mL ลงในควอตซ์คิวเวตท์ เจือจางด้วยสารละลาย DMSO ปริมาตร 0.12 mL ปิเปตสารละลายซาลีไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM ปริมาตร 0.2 mL ลงในสารละลายผสม คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที

2.3.4.2 การหาผลได้ควอนตัมของ AuNPs@purpald@CSA

ปิเปตสารละลาย AuNPs@purpald ปริมาตร 1.80 mL ลงในควอตซ์คิวเวตท์ ปิเปตสารละลายซาลีไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1.0 mM ปริมาตร 0.2 mL ลงในสารละลายผสม คนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 2 นาที

จากนั้นนำไปศึกษาผลได้ควอนตัม โดยการตรวจวัดสัญญาณจากสารละลายด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี และตรวจวัดสเปกตรัมการปลดปล่อยสัญญาณ (emission spectra) ณ ความยาวคลื่นที่ถูกระตุ้น (excitation wavelength) ซึ่งในการทดลองจะเจือจางสารละลายข้างต้นด้วยตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O เป็น 5 ความเข้มข้นซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสงน้อยกว่า 0.1 หน่วย

สำหรับสารละลายควินินไบซัลเฟตที่เป็นตัวเปรียบเทียบ นำไปศึกษาในทำนองเดียวกัน โดยปิเปตสารละลายดังกล่าวปริมาตร 2 μ L แล้วเจือจางด้วยตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O จนมีปริมาตรสุดท้ายเป็น 2 mL จากนั้นคำนวณผ่านสมการที่ (2) ซึ่งแสดงด้านล่าง

ผลได้ควอนตัม (quantum yield, Φ) คำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_x = Q_{std} \left[\frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_{std}} \right] \left[\frac{n_x^2}{n_{std}^2} \right] \quad \text{.....(2)}$$

เมื่อ Q_x = ผลได้ควอนตัมของสารประกอบตัวอย่าง (unknown compound)

Q_{std} = ผลได้ควอนตัมของสารประกอบอ้างอิง (reference compound)

Grad_x = ความชัน (slope) ของสารประกอบตัวอย่าง (unknown compound) *

Grad_{std} = ความชัน (slope) ของสารประกอบอ้างอิง (reference compound) *

n_x = ดัชนีหักเหแสง (refractive index) ของสารประกอบตัวอย่าง (unknown compound)

n_{std} = ดัชนีหักเหแสง (refractive index) ของสารประกอบอ้างอิง (reference compound)

* ความชัน (Grad) ของสารประกอบดังกล่าวสามารถหาได้จากกราฟระหว่างการดูดกลืนแสง (absorbance, แกน x) กับการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence emission, แกน y)

2.3.5 การศึกษาการรบกวนการตรวจวัดซาลิไซลลิตไฮด์จากสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่นของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

เตรียมสารละลายที่จะรบกวนระบบการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์ (SA) ด้วยอัตราส่วนซาลิไซลลิตไฮด์ต่อแอลดีไฮด์ตัวอื่น (SA:ald) เป็น 1:10 ดังตารางที่ 2.6 และนำไปวัดสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์เปรียบเทียบ

ตารางที่ 2.6 ความเข้มข้นของสารประกอบแอลดีไฮด์ในอัตราส่วนซาลิไซลลิตไฮด์ต่อแอลดีไฮด์ตัวอื่น (SA:ald) เป็น 1:10

เซ็นเซอร์ระดับนาโน (nanosensor)	V _{เซ็นเซอร์} (μ L)	V _{DMSO} (μ L)	[SA] = 1.0 mM		[ald] = 10.0 mM		V _{สุดท้าย} (mL)	อัตราส่วน SA:ald
			V _{SA} (μ L)	[SA] _{cuvette} (mM)	V _{ald} (μ L)	[ald] _{cuvette} (mM)		
AuNPs	1680	120	100	0.05	100	0.50	2.00	1:10
AuNPs@purpald	1800	0	100	0.05	100	0.50	2.00	1:10

บทที่ 3

ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์

3.1.1 การสังเคราะห์ และการดัดแปรพื้นผิวของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

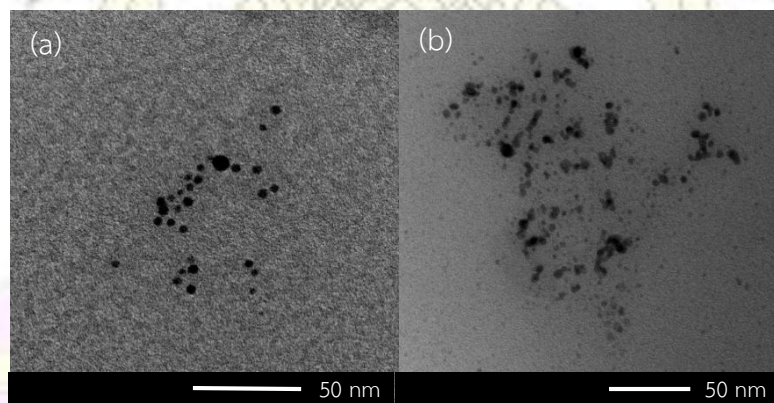
การสังเคราะห์ AuNPs เตรียมได้จากการผสมสารละลายโซเดียมเตตระคลอโรอโรเรต (III) ไดไฮเดรต กับ สารละลายโซเดียมซิเตรต ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำให้เสถียร (stabilizer) เพื่อป้องกันการเกิดการรวมกลุ่ม (aggregation) ของอนุภาค AuNPs เนื่องจากการเกิดแรงผลัก (repulsive forces) ของหมู่คาร์บอกซิเลต (carboxylate group, COO⁻) บนพื้นผิวของ AuNPs หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายโซเดียม โบโรไฮไดรด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะทองคำจาก Au(III) เป็น Au(0) ซึ่งพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสีสารละลายจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีแดงทันที

หลังจากนั้น อนุภาค AuNPs ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วยการเติมสารประกอบเพอพาลด์ลงในคอลลอยด์ AuNPs ทำให้เกิดการจัดวางโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบด้วยตนเอง (self-assembly monolayer, SAMs) ของโมเลกุลอินทรีย์บนพื้นผิวของ AuNPs ทำให้ได้ AuNPs@purpald ซึ่งจากการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาค AuNPs พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของสีของสารละลายจากสีแดงเป็นสีม่วงอย่างช้า ๆ

3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

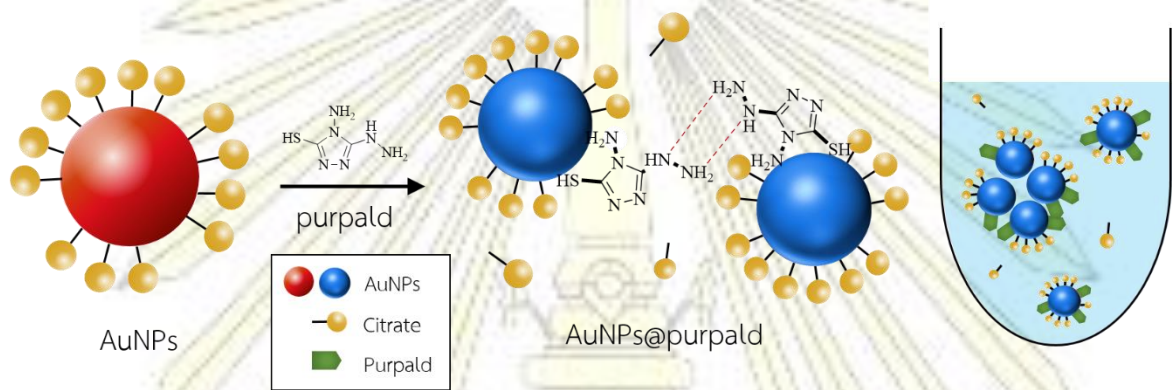
3.1.2.1 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

ขนาด และสัญญาณของ AuNPs และ AuNPs@purpald สามารถวิเคราะห์ได้ผ่านภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (transmission electron microscopy images, TEM images) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b)

จากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน พบว่า AuNPs และ AuNPs@purpald มีลักษณะพื้นฐานของอนุภาคเป็นทรงกลม (spherical morphology nanoparticles) โดยขนาดเฉลี่ยของอนุภาค AuNPs และ AuNPs@purpald เท่ากับ 3.49 นาโนเมตร และ 5.36 นาโนเมตร ตามลำดับ (คำนวณจากการสุ่มอนุภาคทองคำจำนวน 30 อนุภาคจากภาพถ่าย โดยใช้โปรแกรม ImageJ software) ซึ่งเห็นได้ว่า ภายหลังจากการดัดแปร ขนาดของอนุภาคทองคำมีขนาดใหญ่ขึ้น คาดว่า เกิดจากการแทนที่ของซิเตรตด้วยเพอพาลด์บนพื้นผิวของ AuNPs อีกทั้งอาจเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสารประกอบเพอพาลด์ด้วยกัน ผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่ม (aggregation) กันของอนุภาคทองคำ ดังรูปที่ 3.2



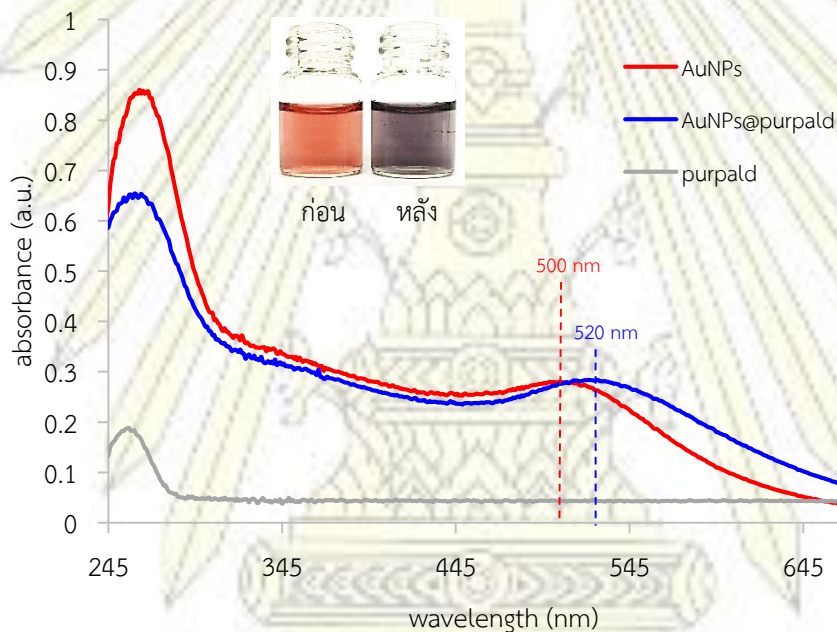
รูปที่ 3.2 แสดงความเป็นไปได้ในการเกิดสถานะการรวมตัว (aggregation state) ของ AuNPs@purpald

3.1.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการกระเจิงแสงของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ผ่านเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง เป็นการวัดขนาดของอนุภาคแบบไฮโดรไดนามิก (hydrodynamic particle size) โดยการวัดอนุภาคนาโนที่เคลื่อนที่แบบสุ่ม (Brownian motion) ในสารละลาย และคำนวณผ่านสมการสโตกส์และไอน์สไตน์ (Stokes and Einstein equation) ⁴² ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่า AuNPs มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่ 24.35 นาโนเมตร และสำหรับ AuNPs@purpald มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่ 63.23 นาโนเมตร ซึ่งเห็นได้ว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ การวัดขนาดจากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านจะมีขนาดที่ใหญ่กว่า เนื่องจากเทคนิคนี้เป็นการวัดขนาดอนุภาคในรูปของสารละลาย ซึ่งมีการไฮเดรชัน (hydration) ของน้ำรอบอนุภาคจึงทำให้ขนาดของอนุภาคใหญ่กว่าขนาดอนุภาคที่วัดด้วยเทคนิค TEM

3.1.2.3 การวิเคราะห์ด้วยยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปีของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง และการเกิดปฏิกิริยาของ AuNPs และ AuNPs@purpald สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปีได้ ซึ่งเห็นได้จากสเปกตรัมยูวี-วิสซิเบิล ดังแสดงในรูปที่ 3.3



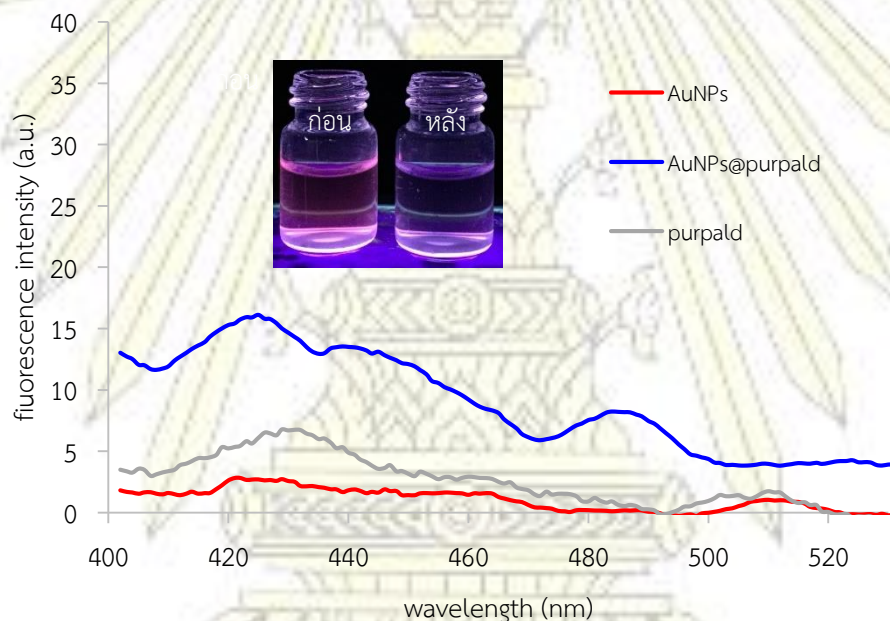
รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัมยูวี-วิสซิเบิล และสีของสารละลาย AuNPs และ AuNPs@purpald

จากผลของสเปกตรัมของยูวี-วิสิเบิลข้างต้น จะเห็นได้ว่า AuNPs และ AuNPs@purpald มีการเคลื่อนของสัญญาณการดูดกลืนแสงไปที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นจาก 500 นาโนเมตร ไปเป็น 520 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายของ AuNPs จากสีแดงไปเป็น AuNPs@purpald ซึ่งมีสีม่วง

จากปรากฏการณ์ข้างต้น สามารถอธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคซึ่งจะเห็นได้จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านในรูปที่ 3.1 ซึ่งพบว่า AuNPs@purpald จะเกิดการรวมกลุ่ม (aggregation) ของอนุภาค ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของประจุภายในอนุภาค จากคุณสมบัติการเป็น surface plasmon resonance (SPR) ของพื้นผิวอนุภาคทองคำ กล่าวคือ เมื่ออนุภาคของเซ็นเซอร์ระดับนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้การเคลื่อนที่ของประจุภายในอนุภาคมีระยะเพิ่มมากขึ้นจึงเกิดการเลื่อนพลังงานการดูดกลืนไปยังช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น ในทางตรงกันข้าม อนุภาค AuNPs ยังคงมีขนาดของอนุภาคเล็กกว่า ทำให้ระยะทางในการเคลื่อนที่ของประจุน้อยกว่า การดูดกลืนแสงช่วงยูวีจึงเกิดในช่วงความยาวคลื่นที่สั้นกว่านั่นเอง

3.1.2.4 การวิเคราะห์ด้วยฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

การทำหน้าที่เป็นฟลูออเรสเซนซ์โพรบ (fluorescent probe) ของการตรวจจับสารประกอบแอลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์ AuNPs และ AuNPs@purpald สามารถศึกษาจากสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ได้ ดังรูปที่ 3.4



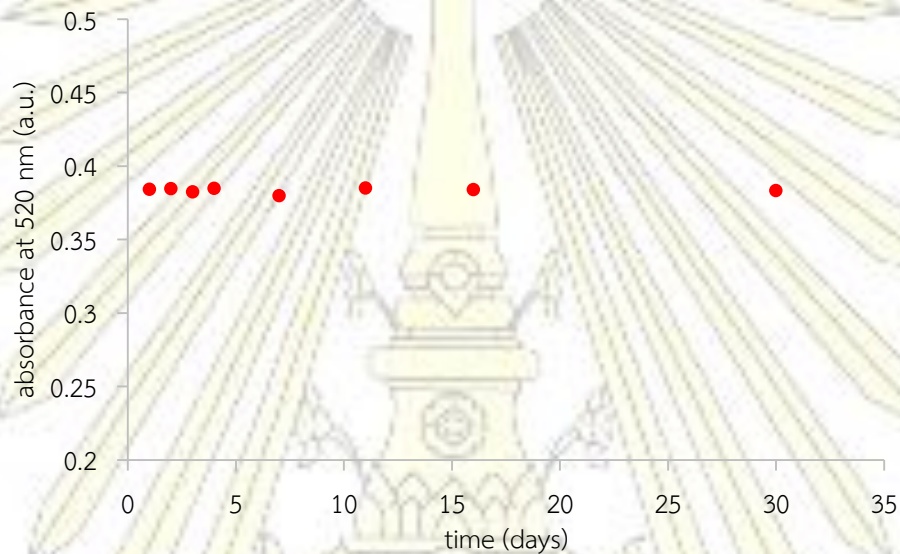
รูปที่ 3.4 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ และการเรืองแสงของสารละลาย AuNPs และ AuNPs@purpald

จากสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ข้างต้น จะเห็นได้ว่า AuNPs ไม่มีการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ออกจากอนุภาคเลย อย่างไรก็ตาม AuNPs@purpald พบว่า มีการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ออกมาในความเข้มที่ต่ำมาก ซึ่งสอดคล้องกับการเรืองแสงของคอลลอยด์ AuNPs และ AuNPs@purpald ซึ่งพบว่าไม่มีการเรืองแสงของคอลลอยด์ จึงสรุปได้ว่า AuNPs และ AuNPs@purpald เป็นสารไม่เรืองแสง และไม่มีสมบัติการคายแสง

3.1.3 การศึกษาเสถียรภาพของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

3.1.3.1 การศึกษาเสถียรภาพของ AuNPs

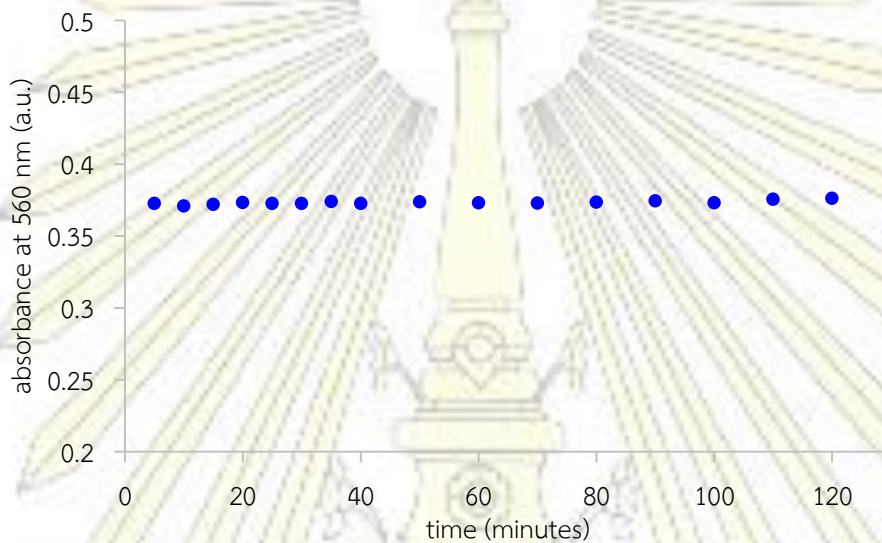
ในการตรวจสอบเสถียรภาพ (stability) ของ AuNPs ได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยการวัดสัญญาณของเซ็นเซอร์ระดับนาโนที่มีความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร เป็นเวลา 1 เดือน โดยผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.5 พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของ AuNPs ค่อนข้างคงที่ กล่าวคือ สมบัติเชิงแสงของเซ็นเซอร์มีเสถียรภาพสูงในน้ำ ดังนั้น จากคุณสมบัติข้างต้นของ AuNPs จึงเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นวัสดุระดับนาโนที่ใช้ในการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 3.5 การพลอตค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตรของ AuNPs ที่เวลาต่าง ๆ

3.1.3.2 การศึกษาเสถียรภาพของ AuNPs@purpalD

ในการตรวจสอบเสถียรภาพของ AuNPs@purpalD ได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี โดยการวัดสัญญาณของเซ็นเซอร์ระดับนาโนที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตร เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.6 พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของ AuNPs@purpalD ค่อนข้างคงที่ กล่าวคือ สมบัติเชิงแสงของเซ็นเซอร์มีเสถียรภาพสูงใน 16.67% DMSO:H₂O ดังนั้น จากสมบัติข้างต้นของ AuNPs จึงเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นวัสดุระดับนาโนที่ใช้ในการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ในการทดลองต่อไปเช่นกัน



รูปที่ 3.6 การพลอตค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 560 นาโนเมตรของ AuNPs@purpalD ที่เวลาต่าง ๆ

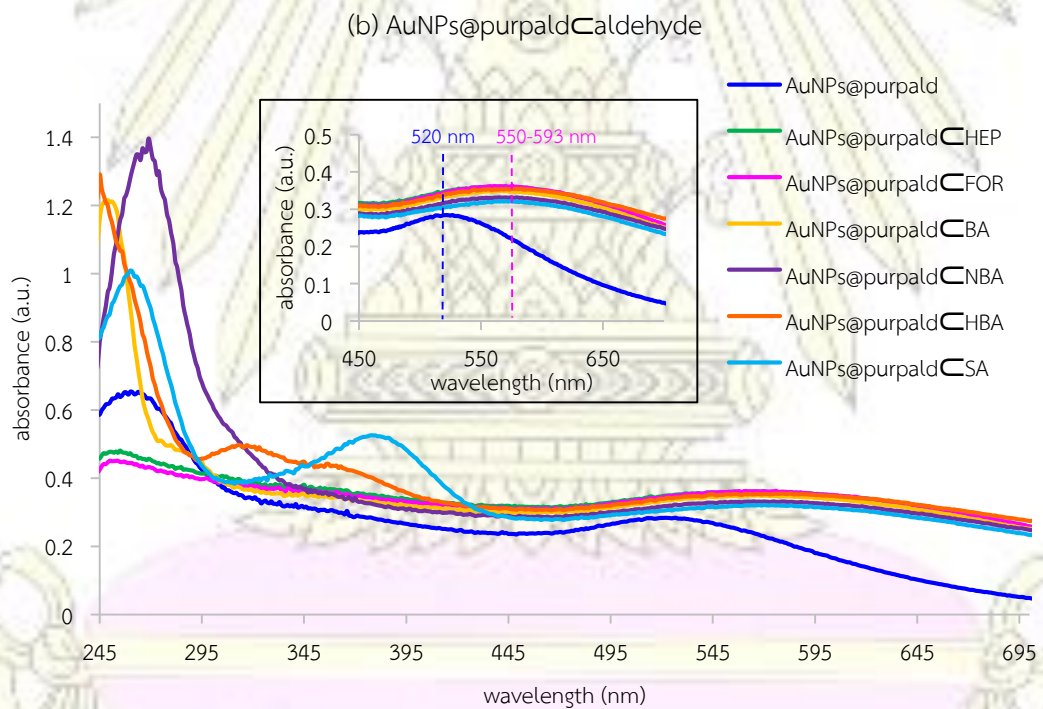
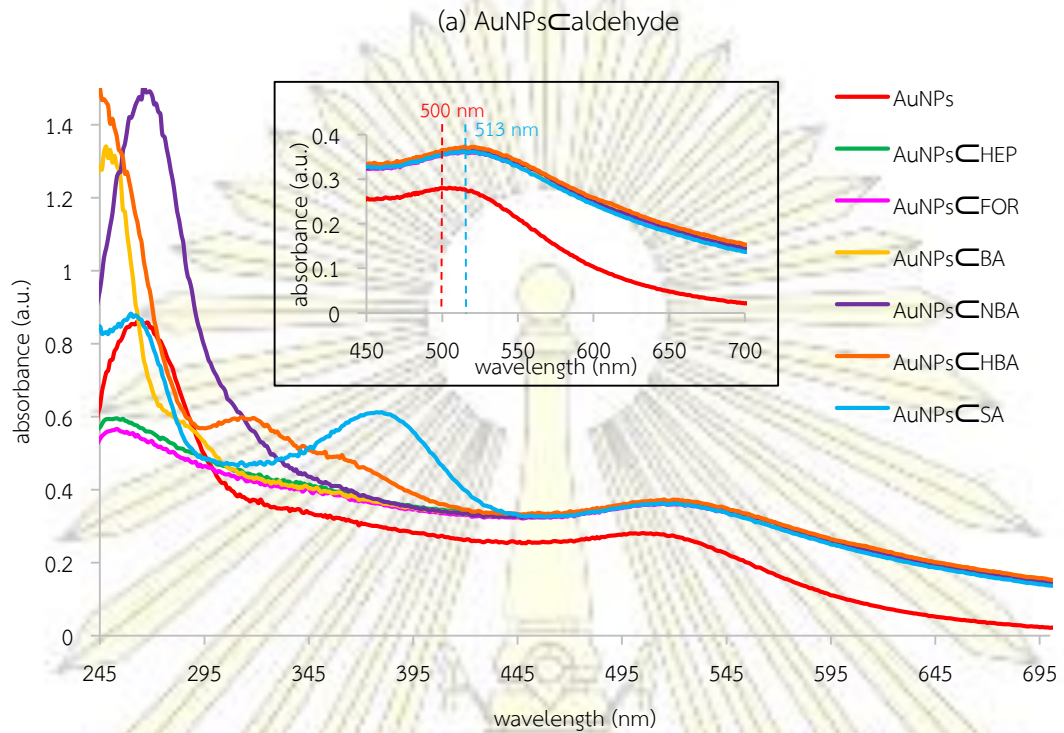
3.2 การศึกษาการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

3.2.1 การศึกษาการเลือกจำเพาะ (selectivity) ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์

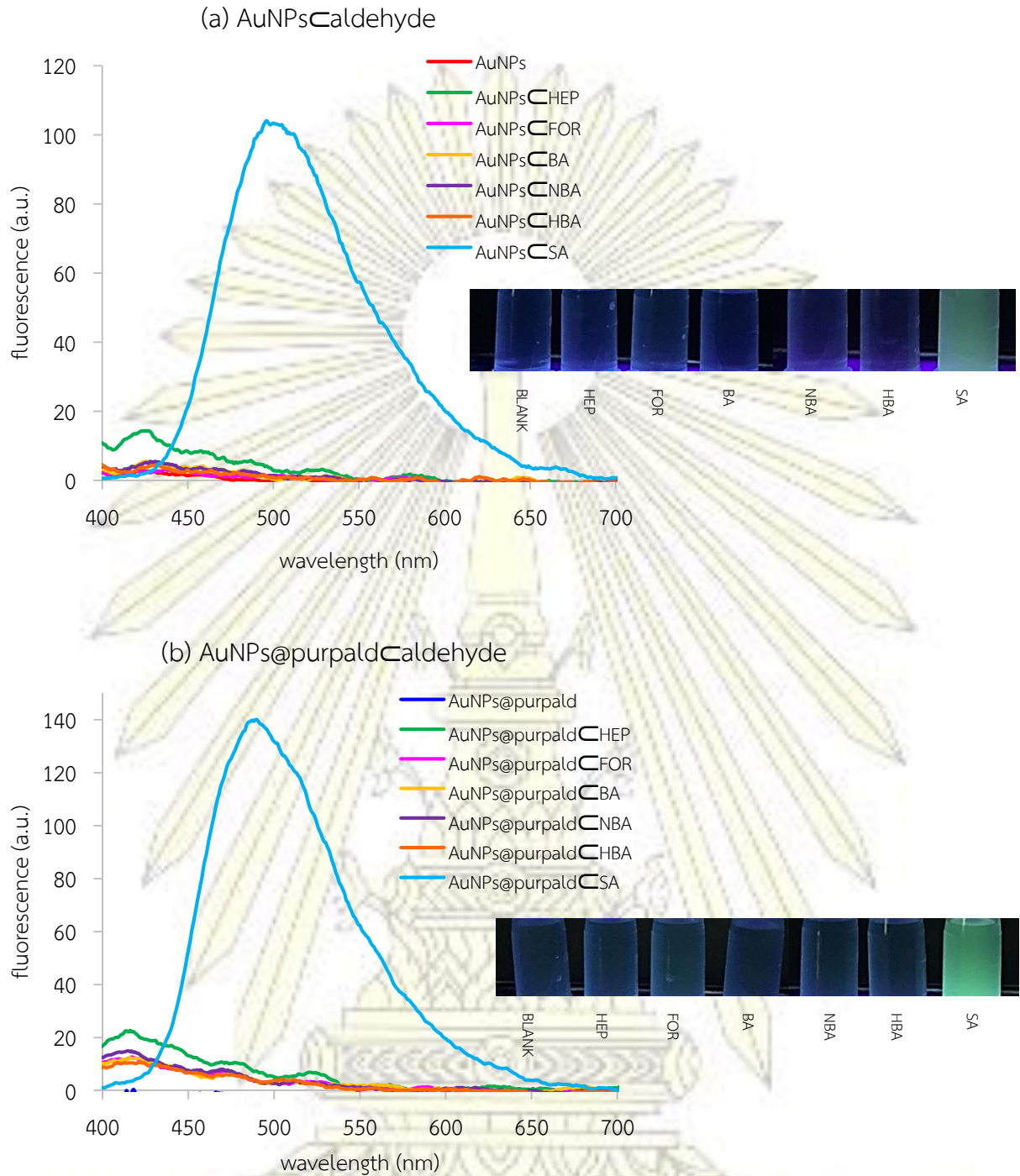
สารประกอบแอลดีไฮด์ที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดอะลิฟาติก และสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดแอโรมาติก ดังนี้ เฮปทานาล (heptanal, HEP) ฟอลมาลดีไฮด์ (formaldehyde, FOR) เบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde, BA) 4-ไนโตรเบนซาลดีไฮด์ (4-nitrobenzaldehyde, NBA) 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ (3-hydroxybenzaldehyde, HBA) และ ซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA) ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.2 โดยการเลือกจำเพาะ (selectivity) ของ AuNPs และ AuNPs@purpald จะศึกษาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี

ในการศึกษาการเลือกจำเพาะต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) พบว่า หลังการทำปฏิกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ AuNPs และ AuNPs@purpald กับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิด ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีของสารละลาย และสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิล ดังรูปที่ 3.7 กล่าวคือ เซ็นเซอร์ระดับนาโนภายหลังเติมสารประกอบแอลดีไฮด์แล้ว พีคของ AuNPs ทั้งสองชนิดจะเกิดการเคลื่อนไปยังความยาวคลื่นที่สูงขึ้นเล็กน้อย หรือเกิด bathochromic shift (red shift) จาก 500 นาโนเมตรเป็น 513 นาโนเมตร สำหรับ AuNPs และเคลื่อนจาก 520 นาโนเมตรเป็น 550-593 นาโนเมตร สำหรับ AuNPs@purpald





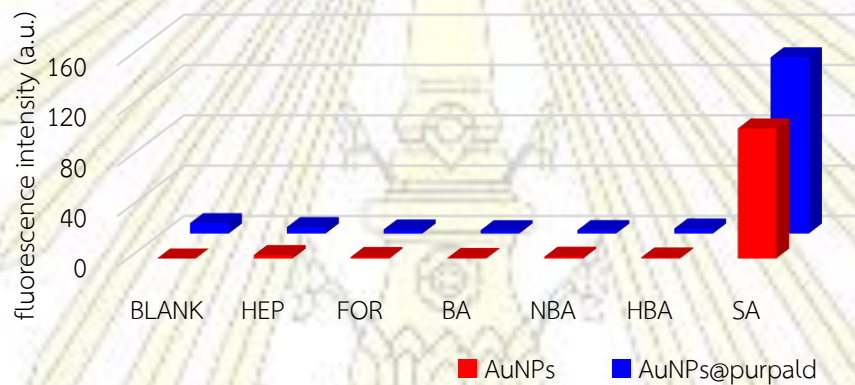
รูปที่ 3.7 สเปกตรัมยูวี-วิสซีเบิลของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b) ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละตัว



รูปที่ 3.8 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ และภาพถ่ายของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b) ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละตัว

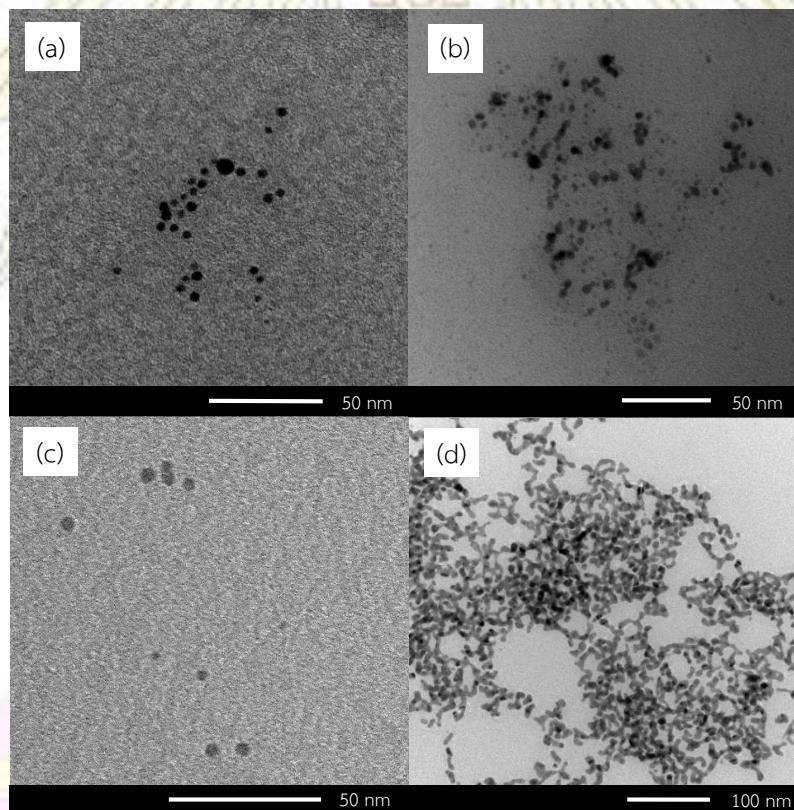
ในการศึกษาการเลือกจำเพาะต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี จะเห็นได้ว่า ภายหลังจากปฏิกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิดดังรูปที่ 3.8 จะมีเพียงซาลิไซลัลดีไฮด์ (SA) เท่านั้นที่แสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ โดยพบสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความเข้มสูงที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ที่ให้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 378 นาโนเมตร ($\lambda_{ex} = 378$ nm) และสำหรับสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่น ๆ ไม่ให้การเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตรนี้น่าจะเป็นสัญญาณของซาลิไซลัลดีไฮด์ นอกจากนี้ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงของ AuNPs และ AuNPs@purpal d กับสารประกอบแอลดีไฮด์ พบว่า เห็นการเรืองแสงสีเขียวอย่างชัดเจนกับซาลิไซลัลดีไฮด์เท่านั้น

เพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงชัดเจนขึ้น กราฟแท่งแสดงความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs และ AuNPs@purpal d กับสารประกอบแอลดีไฮด์ต่าง ๆ ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 กราฟแท่งแสดงความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs และ AuNPs@purpal d หลังทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอลดีไฮด์แต่ละชนิด ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร ($\lambda_{ex} = 378$ nm)

จากปรากฏการณ์ดังกล่าวทั้งผลทางยูวี-วิสซิเบิล และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีที่มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณกับสารประกอบซาลิไซลลัตไฮด์ เพื่อให้เข้าใจกลไกการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณ และพฤติกรรมของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับสารประกอบซาลิไซลลัตไฮด์สามารถอธิบายได้ว่า เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคของ AuNPs จึงพิสูจน์เอกลักษณ์ (characterization) ด้วยภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน ดังรูปที่ 3.10 ซึ่งพบว่า เมื่อเกิดปฏิกิริยาระหว่าง AuNPs กับสารประกอบซาลิไซลลัตไฮด์ ซึ่งคาดว่าโมเลกุลเป้าหมายน่าจะเข้าไปเกิดอันตรกิริยากับผิวของเซ็นเซอร์ หรือเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอกซิเลต (carboxylate group, COO⁻) ของซิเตรต ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้นจาก 3.49 นาโนเมตร เป็น 7.28 นาโนเมตร ในทำนองเดียวกัน ภายหลังจากเกิดปฏิกิริยาระหว่าง AuNPs@purpald กับสารประกอบซาลิไซลลัตไฮด์ ซึ่งคาดว่าโมเลกุลเป้าหมายน่าจะเข้าไปเกิดอันตรกิริยากับผิวของเซ็นเซอร์เช่นกัน หรือเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเพอพาลด์บนผิวอนุภาคทองคำระดับนาโนก็ได้ เป็นผลให้เกิดการรวมตัว (aggregation) และเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง โดยมีการเชื่อมต่อกันเป็นร่างแห อีกทั้งขนาดของอนุภาคก็เพิ่มขึ้นจาก 5.36 นาโนเมตร เป็น 21.41 นาโนเมตร ทั้งนี้ เนื่องจากโครงสร้างของสารประกอบซาลิไซลลัตไฮด์ มีหมู่แอลดีไฮด์ และหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งออร์โธ ดังรูปที่ 1.14 จึงทำให้เกิดปฏิกิริยากับเซ็นเซอร์ทั้งสองชนิดเกิดขึ้นได้ดีกว่าสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดอื่น ๆ



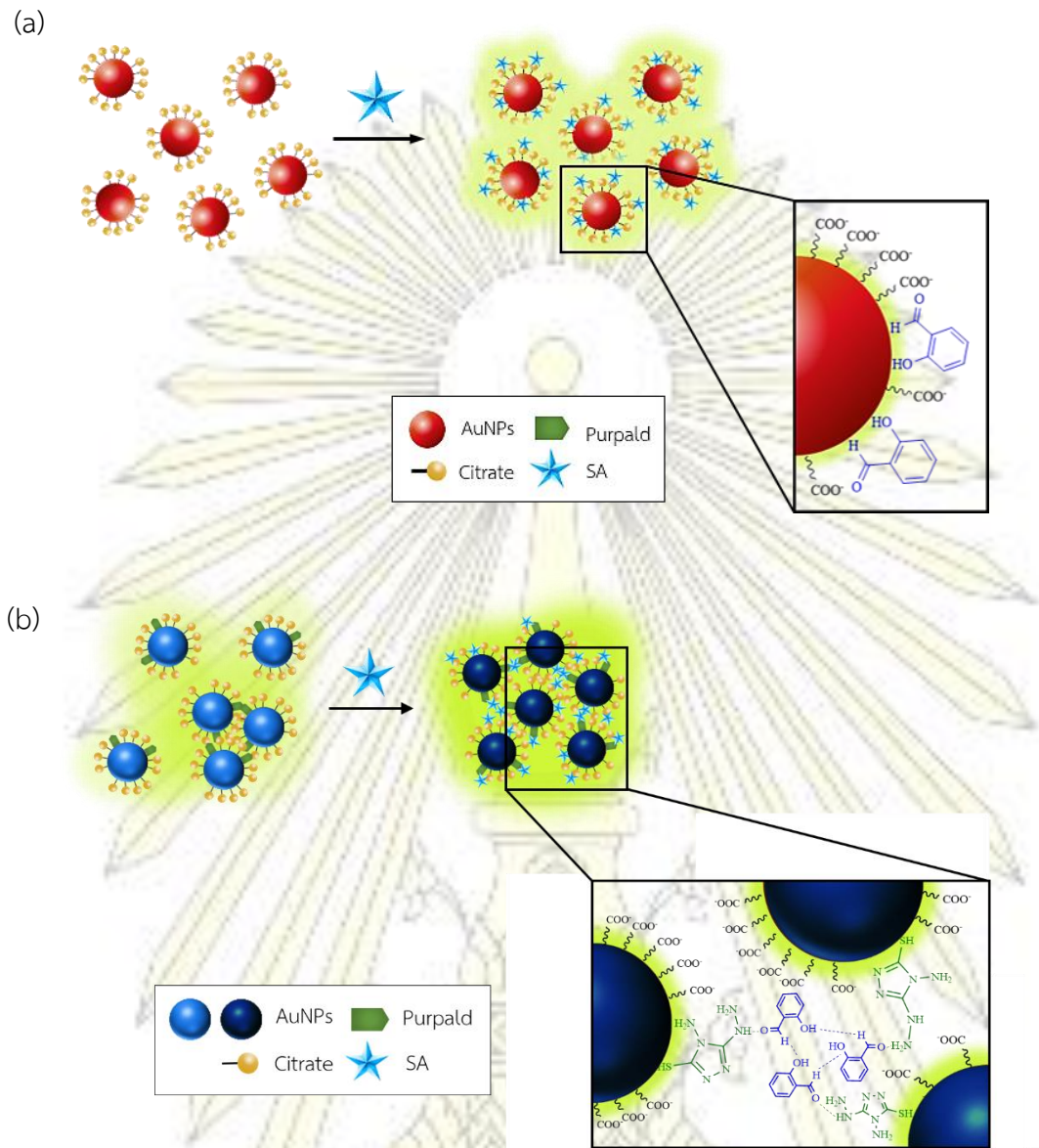
รูปที่ 3.10 (a) และ (c) เป็นภาพถ่าย TEM ของ AuNPs และ AuNPs@purpald ตามลำดับ และ (b) และ (d) เป็นภาพถ่าย TEM ของ AuNPs@purpald และ AuNPs@purpald^CSA ตามลำดับ

นอกจากนี้ ขนาดของอนุภาคยังได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ โดยการใช้เทคนิคการวัดการกระเจิงแสงให้ผลการวิเคราะห์ออกมาว่า AuNPs ภายหลังจากทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเป็น 54.46 นาโนเมตร และสำหรับ AuNPs@purpalD หลังทำปฏิกิริยากับโมเลกุลเป้าหมายมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเป็น 154.2 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่า หลังเติมสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ อนุภาค AuNPs@purpalD จะมีขนาดใหญ่กว่า AuNPs ซึ่งสอดคล้องกับผลของ ยูวี-วิสซิเบิลที่ AuNPs@purpalD หลังเติมโมเลกุลเป้าหมายพบการเคลื่อนของพีคไปยังความยาวคลื่นที่สูงขึ้น จึงเป็นการยืนยันการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs และ AuNPs@purpalD กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ดังที่กล่าวข้างต้น

ดังนั้น จากการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมยูวี-วิสซิเบิลที่ได้กล่าวข้างต้น สามารถกล่าวได้ว่า สารประกอบแอลดีไฮด์ทุกชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยากับ AuNPs แต่ละชนิดได้ และเซ็นเซอร์ไม่มีการเลือกจำเพาะต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ เมื่อศึกษาด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิล

จากการเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs เมื่อจับกับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ซึ่งสามารถอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวตามทฤษฎี surface-enhanced fluorescence (SEF) ⁴³ กล่าวคือ AuNPs เมื่อมีสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์มาเกาะที่ผิวอนุภาค โดยการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวของ AuNPs ผ่านหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์ (aldehyde group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ซึ่งอยู่ในตำแหน่งออร์โธ (ortho) ของโมเลกุล ดังรูปที่ 3.11 (a) ซึ่งส่งผลถึงสมบัติการเป็น surface plasmon resonance (SPR) ⁴⁴ ของพื้นผิว AuNPs เปลี่ยนแปลง และช่วยเพิ่มการเรืองแสงของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ทำให้เห็นสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มสูงขึ้นที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร

สำหรับ AuNPs@purpalD สารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์สามารถเกิดอันตรกิริยากับสารประกอบเพอพาลด์ที่ใช้ในการดัดแปรพื้นผิวของ AuNPs ผ่านพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ระหว่างหมู่เอมีนของสารประกอบเพอพาลด์ กับหมู่แอลดีไฮด์ของสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ได้ ดังรูป 3.11 (b) ซึ่งส่งผลให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตรสูงขึ้น โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ 2 สาเหตุ นั่นคือ สารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์สามารถเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของเซ็นเซอร์ได้โดยตรง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตามทฤษฎี surface-enhanced fluorescence (SEF) ⁴³ นอกจากนี้ อาจเกิดปรากฏการณ์ aggregation-induced emission (AIE) ⁴⁵ เพราะจากภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 3.10 (d) จะพบว่า เกิดการรวมตัว (aggregation) ของอนุภาค AuNPs@purpalD-SA มากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในวงแอโรมาติก (π - π stacking Interactions) และการเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ของหมู่ไฮดรอกซิล กับหมู่แอลดีไฮด์ระหว่างสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ซึ่งกันและกัน ที่ส่งผลให้ค่าการปลดปล่อยสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มสูงขึ้น

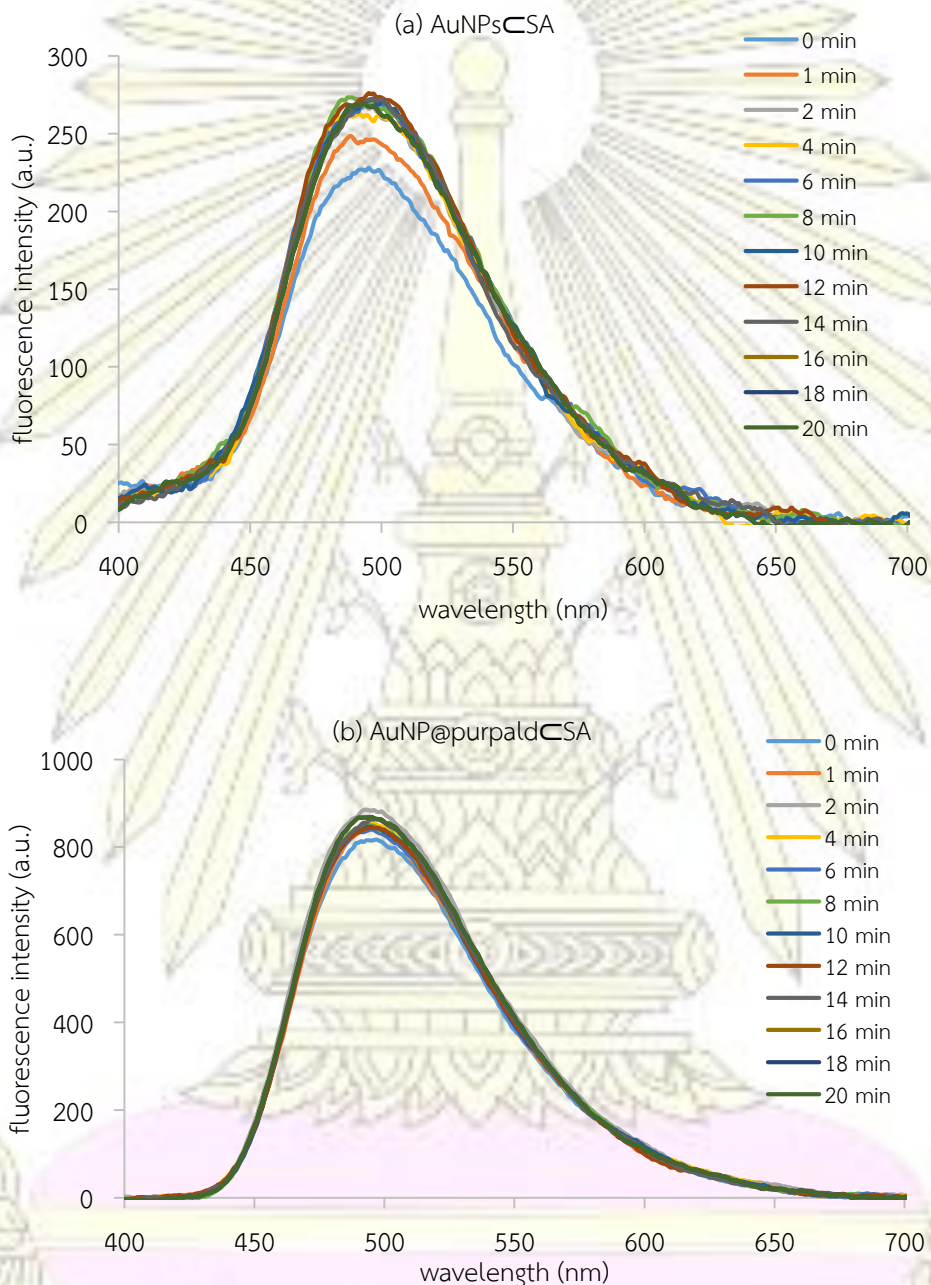


รูปที่ 3.11 การเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบซาลิไซลต์ไฮดริสกับ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b)

3.2.2 การศึกษาสมบัติการตรวจจับของเซ็นเซอร์ระดับนาโนต่อซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde, SA)

3.2.2.1 การศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการทำอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับซาลิไซลัลดีไฮด์

ในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการทำอันตรกิริยาของ AuNPs และ AuNPs@purpald กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี จะทำการตรวจวัดตั้งแต่ 0-20 นาที ดังรูปที่ 3.12

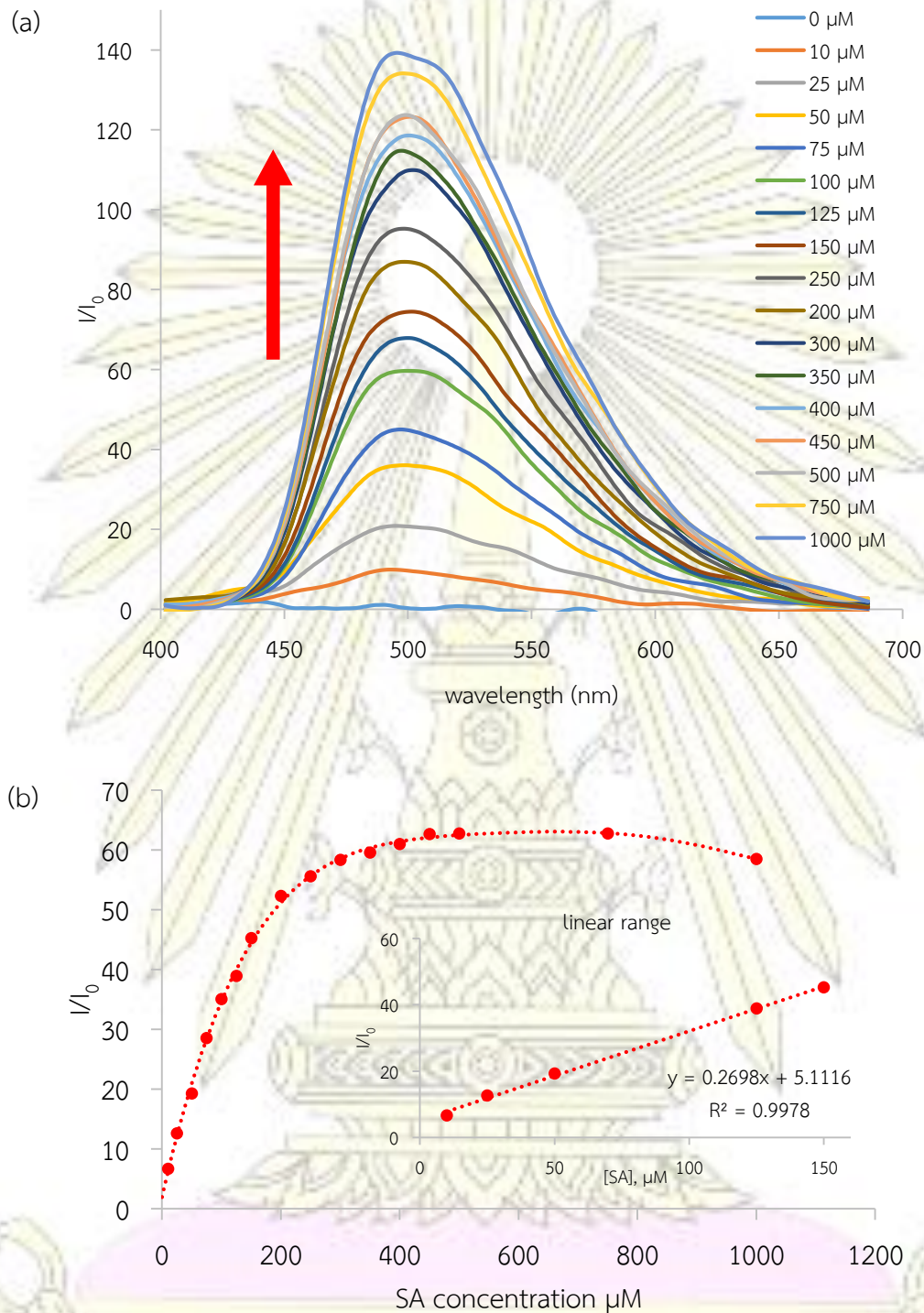


รูปที่ 3.12 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b) ตั้งแต่เวลา 1-20 นาที หลังจากเติมสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ความเข้มข้น 1 mM ใน 16.67% DMSO:H₂O ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร

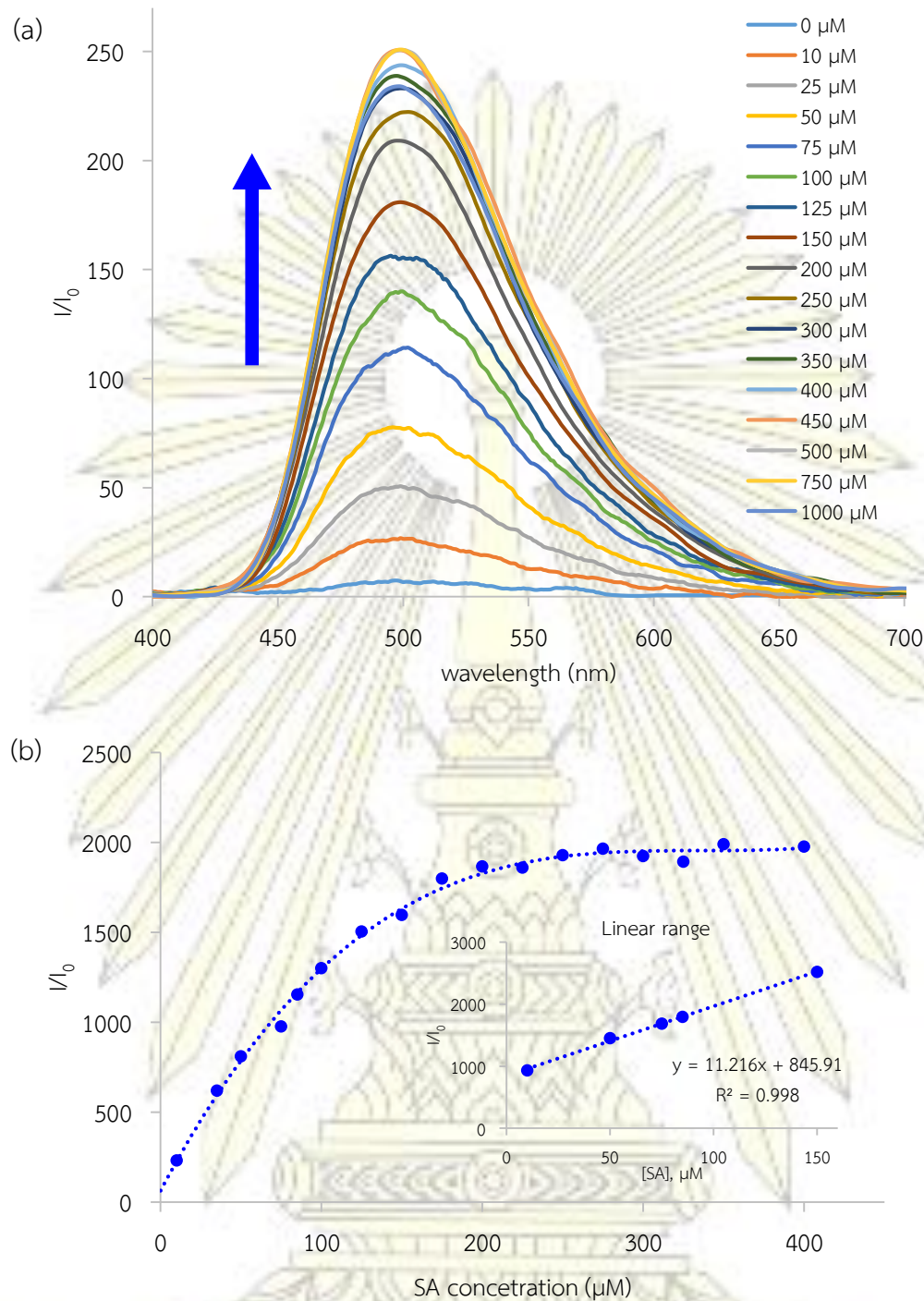
สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโนทั้งสองชนิดแสดงการเปลี่ยนแปลงการคายแสงที่คงที่เมื่อเวลา 2 นาทีหลังจากเติมสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ความเข้มข้น 1 mM ซึ่งแสดงว่า สารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ทำอันตรกิริยากับเซ็นเซอร์ระดับนาโนทั้งสองอย่างสมบูรณ์ เมื่อเวลาผ่านไป 2 นาที ดังนั้น ในการศึกษาเชิงปริมาณวิเคราะห์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโนทั้งสองชนิด (AuNPs และ AuNPs@purpalD) จะใช้เวลาในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างเซ็นเซอร์กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ในเวลา 2 นาที



3.2.2.2 การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับซาลิไซลต์ไฮโดรด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี



รูปที่ 3.13 (a) ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของ AuNPs ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร (b) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลต์ไฮโดร ความเข้มข้นในช่วง 0-1000 μM และกราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 10-150 μM



รูปที่ 3.14 (a) ฟลูออเรสเซนซ์ไทเทรชันของ AuNPs@purpalD ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 378 นาโนเมตร (b) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลต์ไฮด์ ความเข้มข้นในช่วง 0-1000 μM และกราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 10-150 μM

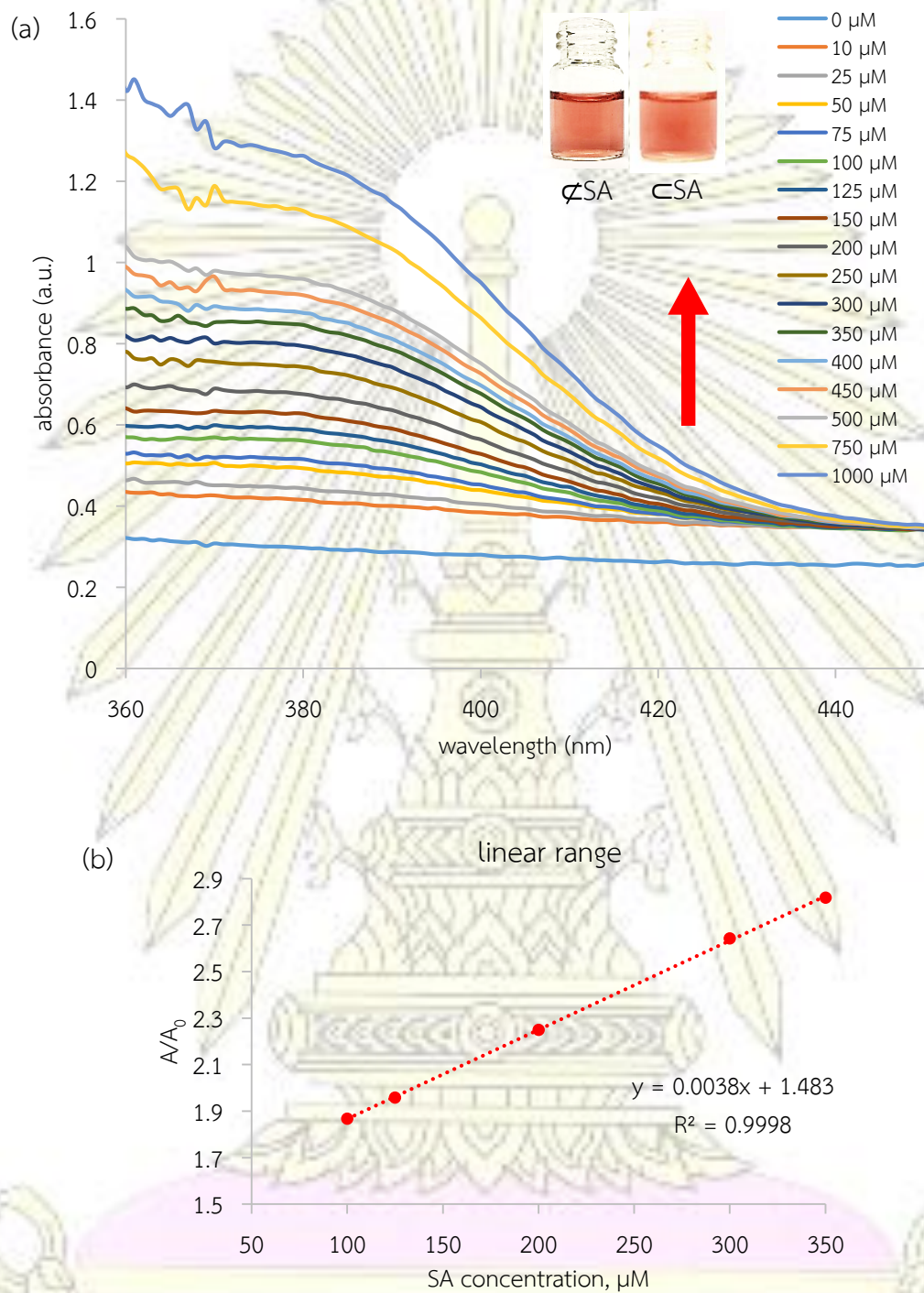
สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน จะแสดงในรูปที่ 3.13 (a) ซึ่งเห็นได้ว่า สำหรับ AuNPs เมื่อความเข้มข้นของซาลิไซลลดีไฮด์เพิ่มมากขึ้น ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร จะค่อย ๆ สูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี surface-enhanced fluorescence (SEF) ซึ่งจากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 3.13 (b) จะได้ขีดจำกัดการตรวจวัด (limit of detection, LOD)⁴⁶ ของ AuNPs ดังสมการที่ (3) เป็น 0.528 μM ในช่วงความเป็นเส้นตรง (linearity range) 10-150 μM นอกจากนี้ ค่าคงที่การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง AuNPs กับสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ (binding constant, K) ซึ่งคำนวณด้วยวิธีของ Benesi-Hildebrane⁴⁷ จะได้ค่า $\log K$ เป็น 3.96

สำหรับ AuNPs@purpalD เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์มากขึ้น ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร จะเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ดังรูปที่ 3.14 (a) โดยผลที่เกิดขึ้นอาจเกิดได้จาก 2 สาเหตุ นั่นคือ เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ตามกระบวนการ surface-enhanced fluorescence (SEF) และ aggregation-induced emission (AIE) ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยมีขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) เท่ากับ 0.889 μM ในช่วงความเป็นเส้นตรง (linearity range) 10-150 μM และ $\log K$ เป็น 3.90 ซึ่งคำนวณจากรูปที่ 3.14 (b)

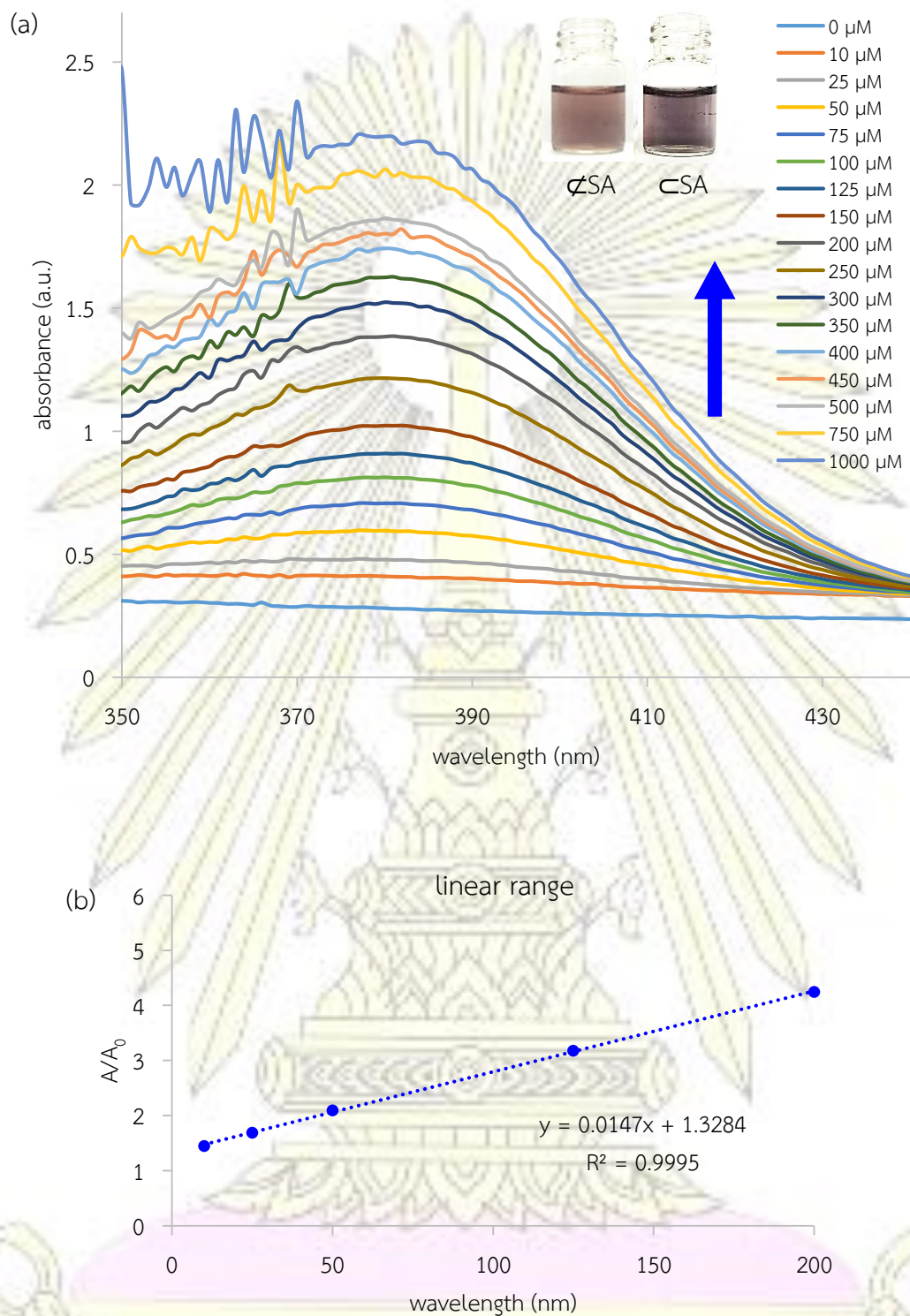
$$\text{LOD} = \frac{3\text{SD}}{\text{Slope}} \quad \text{.....(3)}$$

จากผลการทดลองที่ได้ข้างต้น จะเห็นได้ว่า ขีดจำกัดการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ด้วยอนุภาค AuNPs มีค่าต่ำกว่า AuNPs@purpalD และอนุภาคทั้งสองมีค่า $\log K$ ที่ใกล้เคียงกัน กล่าวคือ แม้ว่าเซ็นเซอร์ทั้งสองมีความสามารถในการจับกับโมเลกุลเป้าหมายได้ใกล้เคียงกัน แต่ AuNPs ที่ไม่ได้ดัดแปรพื้นผิวจะมีความไว (sensitivity) ต่อการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์มากกว่า ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอนุภาคของ AuNPs มี steric constrain จากโมเลกุลบนพื้นผิวน้อยกว่า การเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลเป้าหมายจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า แตกต่างกับพื้นผิวของอนุภาค AuNPs@purpalD ที่มีทั้งโมเลกุลของซิเตรต (citrate) และเพอพาลด์ (purpalD) ส่งผลให้ในการจับกับสารประกอบซาลิไซลลดีไฮด์ต้องใช้ความเข้มข้นที่ค่อนข้างสูงจึงสามารถเกิดอันตรกิริยาแก่กันได้ และต้องเกิดการรวมตัวของอนุภาคในระดับหนึ่งที่สามารถเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้ ซึ่งเป็นไปตามขบวนการ aggregation-induced emission (AIE)

3.2.2.3 การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์ระดับนาโนกับซาลิไซลต์ไฮด์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 3.15 (a) ยูวี-วิสซิเบิลไทเทรชันของ AuNPs และสีของสารละลาย AuNPs และ AuNPs@cSA (b) กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงของสัญญาณยูวี-วิสซิเบิล และความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลต์ไฮด์ ที่ความเข้มข้นในช่วง 100-350 μM



รูปที่ 3.16 (a) ยูวี-วิสซิบิลโทเทรซันของ AuNPs@purpald และสีของสารละลาย AuNPs@purpald และ AuNPs@purpald-CSA (b) กราฟเส้นตรงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงของสัญญาณยูวี-วิสซิบิล และความเข้มข้นของสารประกอบชาลิไซลิตไฮด์ ที่ความเข้มข้นในช่วง 10-200 μM

ในการศึกษาการเกิดอันตรกิริยาของเซ็นเซอร์ระดับนาโน ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์ ฦ ความเข้มข้นต่าง ๆ กันด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ซึ่งจะเห็นได้ว่า AuNPs มีค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ซึ่งเป็นพีคของสารเชิงซ้อนระหว่าง AuNPs กับสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์ จะค่อย ๆ สูงขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์เพิ่มมากขึ้น และสามารถคำนวณขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) ของ AuNPs ก่อนการตัดแปรได้ เป็น 18.55 μM ในช่วงความเป็นเส้นตรง 100-350 μM และได้ค่า log K เป็น 3.46 ด้วยวิธีของ Benesi-Hildebrane ⁴⁵

สำหรับ AuNPs@purpalด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์มากขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร จะดูดกลืนได้เพิ่มมากขึ้นเช่นกัน ดังรูปที่ 3.16 โดยมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) เป็น 3.23 μM ในช่วงความเป็นเส้นตรง 10-200 μM และมีค่า log K เป็น 3.23

จากผลการทดลองที่ได้ข้างต้น เห็นได้ว่า อนุภาคทั้งสองมีค่า log K ที่ใกล้เคียงกัน แต่ขีดจำกัดการตรวจวัดของอนุภาค AuNPs@purpalด มีค่าต่ำกว่า AuNPs มาก กล่าวคือ เมื่อตรวจวัดจากการเปลี่ยนแปลงของสีของสารละลาย เซ็นเซอร์ทั้งสองมีความสามารถในการจับกับโมเลกุลเป้าหมายได้ใกล้เคียงกัน แต่ AuNPs@purpalด จะมีความไว (sensitivity) ต่อการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์มากกว่า ซึ่งแตกต่างจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี โดยอาจเป็นผลมาจากอนุภาคของ AuNPs@purpalด สามารถเกิดสารเชิงซ้อน (complexation) กับสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์แล้วให้การเปลี่ยนแปลงสี และการดูดกลืนแสง อย่างไรก็ตาม เซ็นเซอร์ทั้งสองชนิดให้ผลการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลิตไฮด์ ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีได้ดีกว่าการตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปีเพราะมีความไวในการตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพดีกว่า



3.2.3 การหาผลได้ควอนตัม (quantum yield, Φ) ของเซ็นเซอร์ระดับนาโน

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเรืองแสง และการคายแสงของเซ็นเซอร์ทั้งสอง โดยการหาผลได้ควอนตัมของ AuNPs และ AuNPs@purpalD เมื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลต์ไฮโดรเจนซัลเฟต และใช้ควินิน ไบซัลเฟต (quinine bisulfate) เป็นสารประกอบอ้างอิง (reference compound) ซึ่งผลได้ควอนตัมของ AuNPs แต่ละชนิดแสดงอยู่ในตารางที่ 3.1-3.2

ตารางที่ 3.1 ค่าการดูดกลืนแสง และพื้นที่ใต้กราฟของควินิน ไบซัลเฟต (quinine bisulfate) และ AuNPs และ AuNPs@purpalD ที่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลต์ไฮโดรเจนซัลเฟต สำหรับการวัดผลได้ควอนตัม

	ครั้งที่	ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance)	พื้นที่ใต้กราฟ* (peak area)
ควินิน ไบซัลเฟต (quinine bisulfate)	1	0.08363	67564.544
	2	0.06743	56237.121
	3	0.05185	44040.263
	4	0.03674	30792.353
	5	0.02758	24732.616
AuNPsC_{SA}	1	0.07571	1002.609
	2	0.08312	1061.866
	3	0.08577	1190.204
	4	0.09006	1263.042
	5	0.09842	1430.537
AuNPs@purpalDC_{SA}	1	0.06725	854.355
	2	0.06803	684.379
	3	0.07362	970.400
	4	0.07560	1219.840
	5	0.08578	1956.194

*พื้นที่ใต้กราฟคำนวณจากโปรแกรม Micro Origin 6.0

ตารางที่ 3.2 ผลได้ควอนตัมของ AuNPs และ AuNPs@purpald เมื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลิไซลัตไฮด์

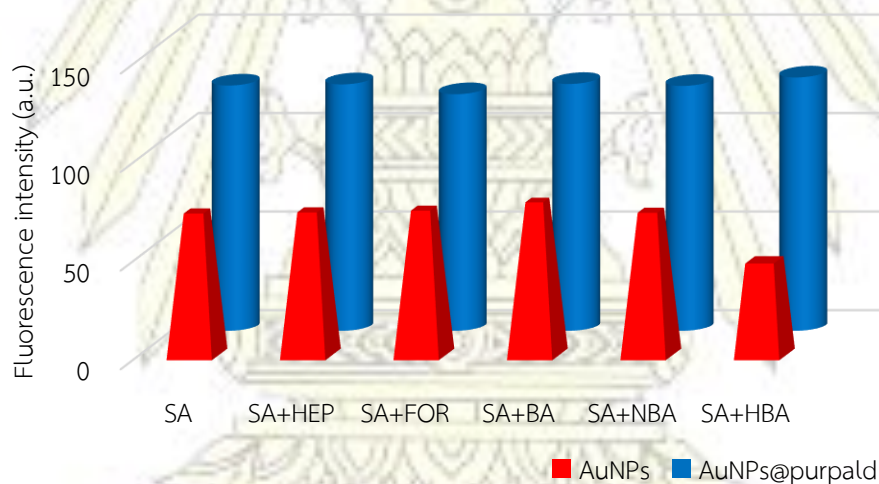
AuNPsC_{SA}	$Q_x = 0.58 \left[\frac{19726}{778369} \right] \left[\frac{1.3527^2}{1.3367^2} \right]$	$Q_x = 0.0151 (1.51\%)$
AuNPs@purpaldC_{SA}	$Q_x = 0.58 \left[\frac{64936}{778369} \right] \left[\frac{1.3527^2}{1.3367^2} \right]$	$Q_x = 0.0495 (4.95\%)$

ผลได้ควอนตัมเป็นการวิเคราะห์ค่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เชิงปริมาณของเซ็นเซอร์ระดับนาโน AuNPs และ AuNPs@purpald ที่มีปริมาณสารประกอบซาลิไซลัตไฮด์มากเกินไป ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสซิเบิลสเปกโทรสโกปี และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี โดยใช้ควินินไบซัลเฟต (quinine bisulfate) เป็นสารประกอบอ้างอิง (reference compound) ของการศึกษานี้ จากผลการทดลองที่ได้ พบว่าสารประกอบซาลิไซลัตไฮด์ที่จับกับ AuNPs@purpald มีค่าผลได้ควอนตัมเป็น 4.95% ซึ่งสูงกว่าที่จับกับ AuNPs ที่มีค่าผลได้ควอนตัมเพียง 1.05% ทั้งนี้จะเห็นได้ว่า การดัดแปรพื้นผิวของ AuNPs ด้วยสารประกอบ purpald ทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดสมบัติทางกายภาพเชิงแสง (photophysical-dependent properties) ของ AuNPs ดียิ่งขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีข้างต้น

3.2.4 การศึกษาผลกระทบจากสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่นต่อการตรวจจับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ (interferences)

ในการศึกษาผลกระทบจากการรบกวนการเกิดอันตรกิริยาของสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดอื่น ๆ ต่อการตรวจจับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ ของเซ็นเซอร์ระดับนาโนทั้งสองชนิดในอัตราส่วนสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ (SA) ต่อสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดอื่น ๆ เป็น 1:10 จากรูปที่ 3.17 ซึ่งเห็นได้ว่า สำหรับเซ็นเซอร์ AuNPs มีเพียงสารประกอบ 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ (3-hydroxybenzaldehyde, HBA) เท่านั้นที่ทำให้การคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ลดลงประมาณ 34% ซึ่งอาจเกิดจากสารประกอบ 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์มีหมู่ฟังก์ชันเช่นเดียวกับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์แตกต่างกันเพียงตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group, -OH) ซึ่งซาลิไซลัลดีไฮด์จะอยู่ตำแหน่งออโท (ortho) แต่ 3-ไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์อยู่ตำแหน่งเมตา (meta) ส่งผลให้สามารถเกิดการแย่งจับกับผิวของเซ็นเซอร์ AuNPs ได้โดยง่าย ฉะนั้น ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง AuNPs กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์จึงน้อยลง

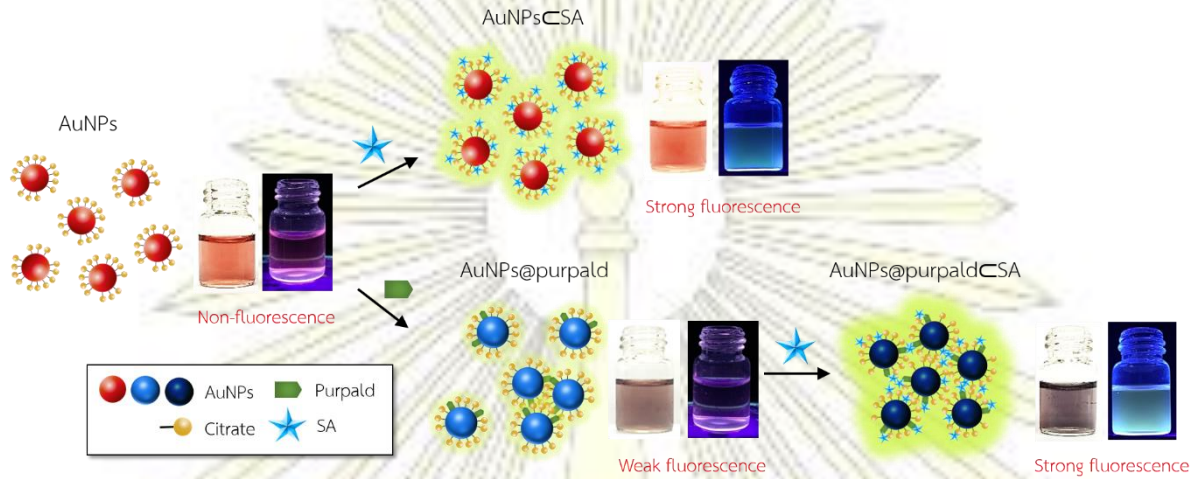
สำหรับ AuNPs@purpalD จะเห็นได้ว่า ไม่ได้รับผลกระทบจากสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดใดเลย เนื่องจากเมื่อเซ็นเซอร์ระดับนาโนได้รับการตัดแปรพื้นผิวของอนุภาค ทำให้โมเลกุลของสารอื่น ๆ ที่จะเข้ามาเกิดปฏิกิริยาทำได้ยากขึ้น แต่สารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ยังคงสามารถจับกับ AuNPs ได้ เนื่องจากมีตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยามากกว่า



รูปที่ 3.17 กราฟแท่งแสดงความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ หลังจากได้รับการรบกวนจากสารประกอบแอลดีไฮด์อื่นๆ

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง



รูปที่ 4.1 แนวคิดของงานวิจัยการใช้เซ็นเซอร์ระดับนาโนของ AuNPs ในการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลิตีไฮด์

งานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการดัดแปรพื้นผิวของอนุภาคทองคำระดับนาโนด้วยสารประกอบเพอพาลด์ (AuNPs@purpald) เพื่อใช้เป็นฟลูออเรสเซนต์โพรบในการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลิตีไฮด์ (SA) นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังพบว่า อนุภาคทองคำระดับนาโนก็สามารถใช้ในการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลลิตีไฮด์ได้เช่นกัน โดยจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน แสดงให้เห็นว่า AuNPs และ AuNPs@purpald มีรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม และมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 3.5 และ 5.4 นาโนเมตร ตามลำดับ จากผลการทดลองของเทคนิคการวัดการกระเจิงแสง พบว่า ขนาดเฉลี่ยของอนุภาค AuNPs และ AuNPs@purpald ที่อยู่ในสารละลายจะมีค่า 24.35 และ 63.23 นาโนเมตร ตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้น จากผลการทดลองจึงคาดว่า ในการดัดแปรพื้นผิวของ AuNPs อาจเกิดการแทนที่ของซิเตรตด้วยเพอพาลด์ ดังรูปที่ 4.1

จากการศึกษาสมบัติกายภาพเชิงแสง (photophysical properties) พบว่า เซ็นเซอร์ระดับนาโนทั้งสองชนิดไม่สามารถให้สัญญาณฟลูออเรสเซนต์ได้ในตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O แต่มีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีแดงเป็นสีม่วงแดงอ่อน ๆ และสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิลของอนุภาค AuNPs และ AuNPs@purpald เกิด bathochromic shift (red shift) จากความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ไปเป็น 520 นาโนเมตร ตามลำดับ

จากการศึกษาการตรวจวัดสารประกอบแอลดีไฮด์ชนิดต่าง ๆ ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่า มีเพียงสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์เท่านั้นที่ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ในตัวทำละลาย 16.67% DMSO:H₂O และผลได้ควอนตัมของซาลิไซลัลดีไฮด์ที่เกิดอันตรกิริยากับ AuNPs และ AuNPs@purpalD เป็น 1.51% และ 4.95% ตามลำดับ กลไกการเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs คือ การเกิด surface-enhanced fluorescence (SEF) ขณะที่กลไกการเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ AuNPs@purpalD คือ การเกิด aggregation-induced emission (AIE) เมื่อทำการไทเทรชันด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปีของเซ็นเซอร์กับสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์พบการเพิ่มขึ้นของสัญญาณที่ 500 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของซาลิไซลัลดีไฮด์ โดยค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (LOD) ของ AuNPs และ AuNPs@purpalD ต่อซาลิไซลัลดีไฮด์เป็น 0.528 และ 0.889 μM ตามลำดับ ในช่วงความเข้มข้น 10-150 μM และมีค่า log K เป็น 3.96 และ 3.90 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างบนพื้นผิวของอนุภาค ในทางตรงกันข้าม เมื่อทำการไทเทรชันด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี จะพบการเพิ่มขึ้นของพีคที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ซึ่งเป็นพีคของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์กับซาลิไซลัลดีไฮด์ โดยมีค่า LOD ของ AuNPs และ AuNPs@purpalD เป็น 18.55 และ 3.23 ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าซาลิไซลัลดีไฮด์สามารถเกิดอันตรกิริยากับ AuNPs@purpalD ได้ดีกว่า AuNPs จากการทดลองจะเห็นว่าวัสดุเซ็นเซอร์ชนิดใหม่ของ AuNPs ที่ตัดแปรด้วยเพอพาลด์จะให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์สูงกว่า AuNPs เพราะไม่มีการรบกวนการตรวจวัดจากสารประกอบแอลดีไฮด์ตัวอื่น และสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีจากสีม่วงอ่อนเป็นสีม่วงเข้มได้ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อที่จะใช้เซ็นเซอร์ระดับนาโนของ AuNPs ในการตรวจวัดสารประกอบซาลิไซลัลดีไฮด์ที่เจือปนในอาหารผ่านการเปลี่ยนแปลงสี และสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งสามารถตรวจวัดด้วยตาเปล่า (naked-eye detection) ได้

เอกสารอ้างอิง

- (1) Christophy, E.; Myli, K.; Viegut, T. R.; Rzepiela, J. A.; Hossenlopp, J. M. Detection of benzaldehyde and formaldehyde in the UV photolysis of gas-phase methyl benzoate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *110*, 229-234.
- (2) Wu, Y.; Zhang, S.; Wang, X.; Na, N.; Zhang, Z. Development of a benzaldehyde sensor utilizing chemiluminescence on nanosized Y_2O_3 . *Luminescence* **2008**, *23*, 376-380.
- (3) Suzuki, Y.; Nakano, N.; Suzuki, K. Portable Sick House Syndrome Gas Monitoring System Based on Novel Colorimetric Reagents for the Highly Selective and Sensitive Detection of Formaldehyde. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 5695-5700.
- (4) Ağaoğlu, S.; Dostbil, N.; Alemdar, S. Antimicrobial activity of some spices used in the meat industry. *Bull Vet Inst Pulawy* **2007**, *51*, 53-57.
- (5) Hales, C.; Musto, S.; Janssens, S.; Jung, W.; Quinn, D.; Witten, M. Smoke aldehyde component influences pulmonary edema. *Journal of Applied Physiology* **1992**, *72*, 555-561.
- (6) Liu, X.; Fu, C.; Ren, X.; Liu, H.; Li, L.; Meng, X. Fluorescence switching method for cascade detection of salicylaldehyde and zinc(II) ion using protein protected gold nanoclusters. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *74*, 322-328.
- (7) Gryllaki-Berger, M.; Mugny, C.; Perrenoud, D.; Pannather, A.; Frenk, E. A comparative study of formaldehyde detection using chromotropic acid, acetylacetone and HPLC in cosmetics and household cleaning products. *Contact Dermatitis* **1992**, *26*, 149-154.
- (8) Kazemifard, A. G.; Moore, D. E.; Mohammadi, A. Polarographic determination of benzaldehyde in benzyl alcohol and sodium diclofenac injection formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2002**, *30*, 257-262.
- (9) López, L. J. M.; Mochón, M. C.; Sánchez, J. C. J.; López, M. A. B.; Pérez, A. G. Electrochemical reduction of benzaldehyde as its Girard-P derivative at the mercury electrode and differential-pulse polarographic determination of benzaldehyde. *Microchimica Acta* **2001**, *137*, 19-24.
- (10) Zhou, T.; Zhang, T.; Zhang, R.; Lou, Z.; Deng, J.; Wang, L. Hollow $ZnSnO_3$ Cubes with Controllable Shells Enabling Highly Efficient Chemical Sensing Detection of Formaldehyde Vapors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 14525-14533.
- (11) Shahid, M.; Srivastava, P.; Razi, S. S.; Ali, R.; Misra, A. Detection of Zn^{2+} ion on a reusable fluorescent mesoporous silica beads in aqueous medium. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2013**, *77*, 241-248.

- (12) Jiang, L.; Wang, L.; Zhang, B.; Yin, G.; Rui-Yong, W. A fluorescence turn-on Hg²⁺ probe based on rhodamine with excellent sensitivity and selectivity in living cells. *Open Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *1*, 16.
- (13) Jaffé, H. H.; Orchin, M. Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. *Springer Science & Business Media*, **1962**.
- (14) Owen, A. Fundamentals of UV-visible spectroscopy. *Springer Science & Business Media*, **1996**.
- (15) Calloway, D. Beer-lambert law. *Journal of Chemical Education* **1997**, *74*, 744.
- (16) Lakowicz, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*, Second edition. *New York : Kluwer Academic/Plenum*, **1999**.
- (17) Liu, T.: *Pressure-and Temperature-Sensitive Paints*; Wiley Online Library, **2005**.
- (18) Sun, Z.; Yang, M.; Ma, Y.; Li, L. Multi-Responsive Luminescent Sensors Based on Two-Dimensional Lanthanide–Metal Organic Frameworks for Highly Selective and Sensitive Detection of Cr(III) and Cr(VI) Ions and Benzaldehyde. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 4326-4335.
- (19) H. Cordes, E.; P. Jencks, W.: *On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis*, **1962**, 84.
- (20) Quesenberry, M. S.; Lee, Y. C. A Rapid Formaldehyde Assay Using Purpald Reagent: Application under Periodation Conditions. *Analytical Biochemistry* **1996**, *234*, 50-55.
- (21) Jacobsen, N. W.; Dickinson, R. G. Spectrometric assay of aldehydes as 6-mercapto-3-substituted-s-triazolo(4,3-b)-tetrazines. *Analytical Chemistry* **1974**, *46*, 298-299.
- (22) Xing, Y.; Wang, S.; Mao, X.; Zhao, X.; Wei, D. An Easy and Efficient Fluorescent Method for Detecting Aldehydes and Its Application in Biotransformation. *Journal of Fluorescence* **2011**, *21*, 587-594.
- (23) Chan, W. C.; Nie, S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science* **1998**, *281*, 2016-2018.
- (24) Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A. Carbon nanotubes-the route toward applications. *Science* **2002**, *297*, 787-792.
- (25) Park, M. H.; Kim, K.; Kim, J.; Cho, J. Flexible Dimensional Control of High-Capacity Li-Ion-Battery Anodes: From 0D Hollow to 3D Porous Germanium Nanoparticle Assemblies. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 415-418.
- (26) Liu, J.; Stace-Naughton, A.; Jiang, X.; Brinker, C. J. Porous nanoparticle supported lipid bilayers (protocells) as delivery vehicles. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1354-1355.

- (27) Yao, S. ; Zhu, Y. Nanomaterial- enabled stretchable conductors: strategies, materials and devices. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 1480-1511.
- (28) Hayat, T.; Waqas, M.; Khan, M. I.; Alsaedi, A. Analysis of thixotropic nanomaterial in a doubly stratified medium considering magnetic field effects. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2016**, *102*, 1123-1129.
- (29) Baptista, F. R.; Belhout, S.; Giordani, S.; Quinn, S. Recent developments in carbon nanomaterial sensors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 4433-4453.
- (30) Kumar, C. S.; Mohammad, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2011**, *63*, 789-808.
- (31) Barreto, J. A.; O' Malley, W.; Kubeil, M.; Graham, B.; Stephan, H.; Spiccia, L. Nanomaterials: applications in cancer imaging and therapy. *Advanced Materials* **2011**, *23*.
- (32) Zhang, L. ; Chen, L. Fluorescence probe based on hybrid mesoporous silica/quantum dot/molecularly imprinted polymer for detection of tetracycline. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 16248-16256.
- (33) Song, W. ; Lee, J. -K. ; Gong, M. S. ; Heo, K. ; Chung, W. -J. ; Lee, B. Y. Cellulose Nanocrystal-Based Colored Thin Films for Colorimetric Detection of Aldehyde Gases. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 10353-10361.
- (34) Ghosh, P.; Han, G.; De, M.; Kim, C. K.; Rotello, V. M. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1307-1315.
- (35) Li, H. ; Rothberg, L. Colorimetric detection of DNA sequences based on electrostatic interactions with unmodified gold nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 14036-14039.
- (36) Jv, Y.; Li, B.; Cao, R. Positively-charged gold nanoparticles as peroxidase mimic and their application in hydrogen peroxide and glucose detection. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8017-8019.
- (37) Tang, Y.; Zeng, X.; Liang, J. Surface plasmon resonance: an introduction to a surface spectroscopy technique. *Journal of Chemical Education* **2010**, *87*, 742-746.
- (38) Yang, Y.; Huang, J.; Yang, X.; Quan, K.; Wang, H.; Ying, L.; Xie, N.; Ou, M.; Wang, K. Aptazyme– Gold Nanoparticle Sensor for Amplified Molecular Probing in Living Cells. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 5981-5987.
- (39) Marvel, C.; Tarköy, N. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives1. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 6000-6002.

(40) Gupta, R.; George, M. Reactions of dimethyl acetylenedicarboxylate—X: Reaction with salicylaldehyde, ortho hydroxyacetophenone, 2-hydroxychalcones and 2, 2'-dihydroxychalcones. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1263-1275.

(41) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15700-15707.

(42) Goldberg, W. Dynamic light scattering. *American Journal of Physics* **1999**, *67*, 1152-1160.

(43) Ye, B. C.; Yin, B. C. Highly sensitive detection of mercury (II) ions by fluorescence polarization enhanced by gold nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8386-8389.

(44) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 209-217.

(45) Qin, W.; Ding, D.; Liu, J.; Yuan, W. Z.; Hu, Y.; Liu, B.; Tang, B. Z. Biocompatible Nanoparticles with Aggregation-Induced Emission Characteristics as Far-Red/Near-Infrared Fluorescent Bioprobes for In Vitro and In Vivo Imaging Applications. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 771-779.

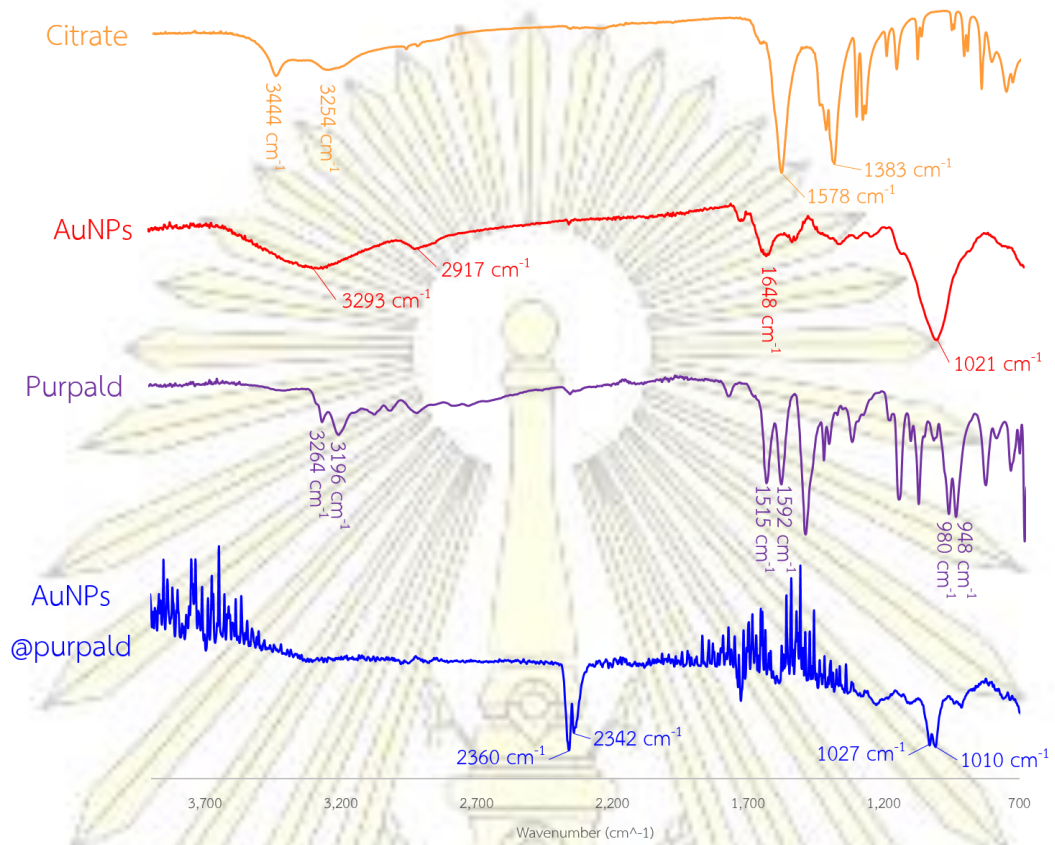
(46) Armbruster, D. A.; Pry, T. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *The Clinical Biochemist Reviews* **2008**, *29*, S49.

(47) Kuntz Jr, I.; Gasparro, F.; Johnston Jr, M.; Taylor, R. Molecular interactions and the Benesi-Hildebrand equation. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 4778-4781.

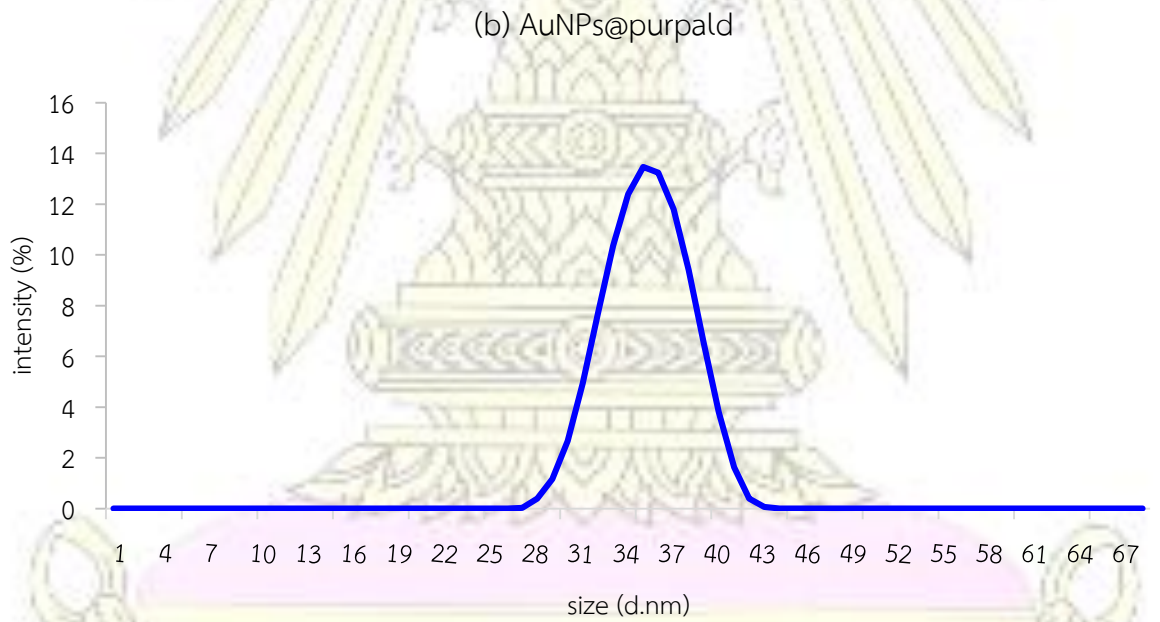
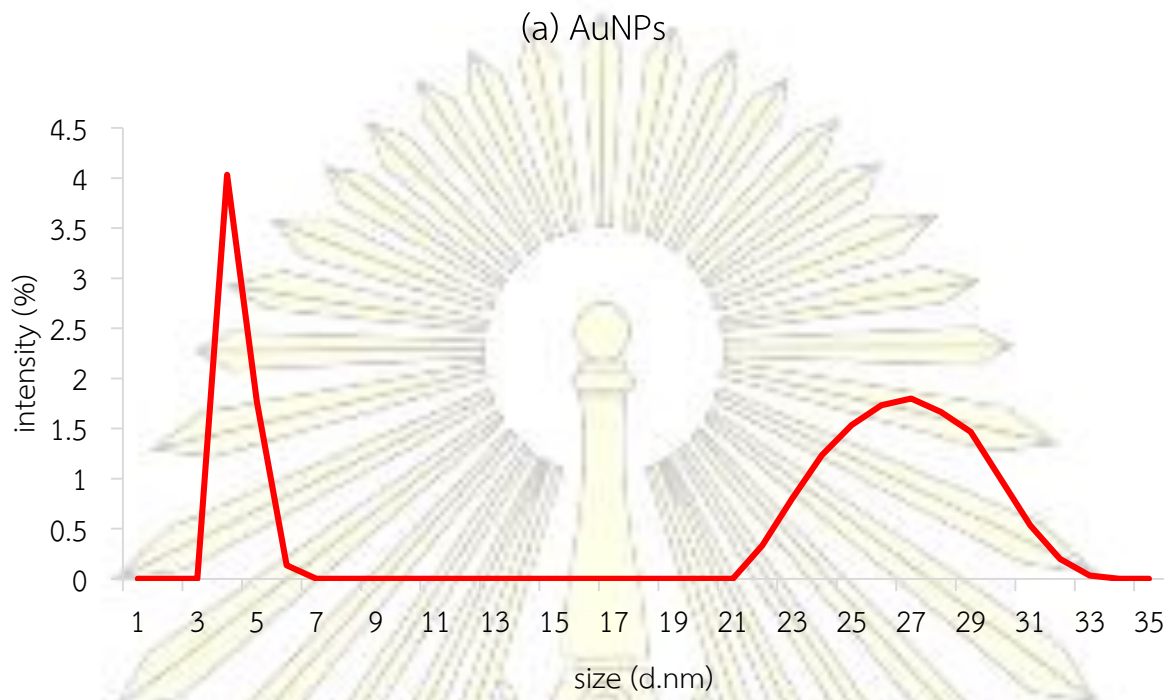




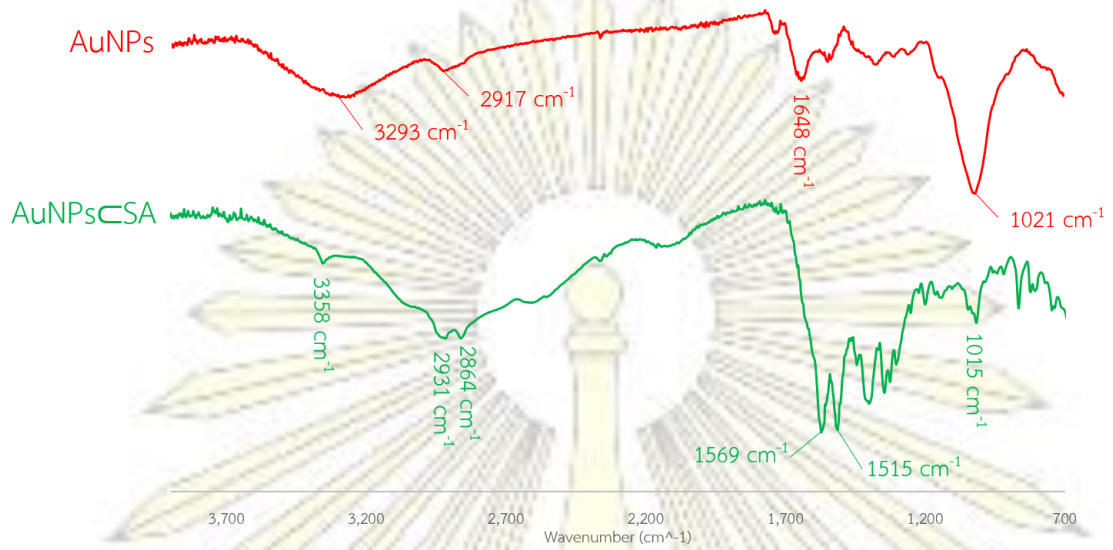
ภาคผนวก



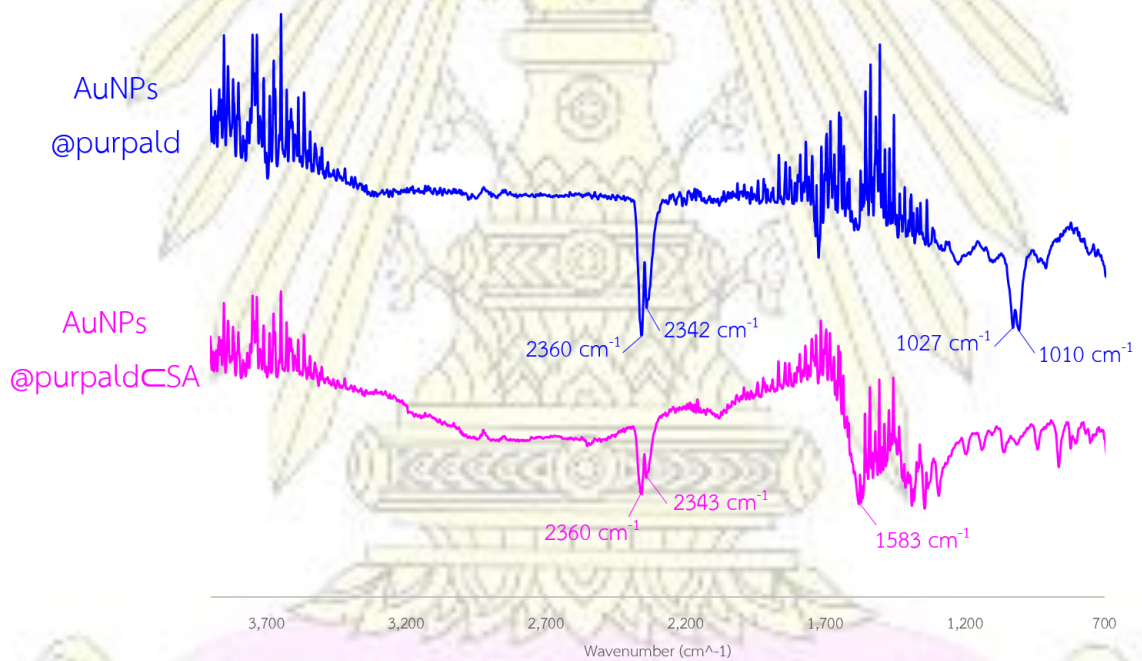
รูปที่ S1 สเปกตรัม FT-IR ของซิเตรต (citrate) เพอพาลด์ (purpald) AuNPs และ AuNPs@purpald



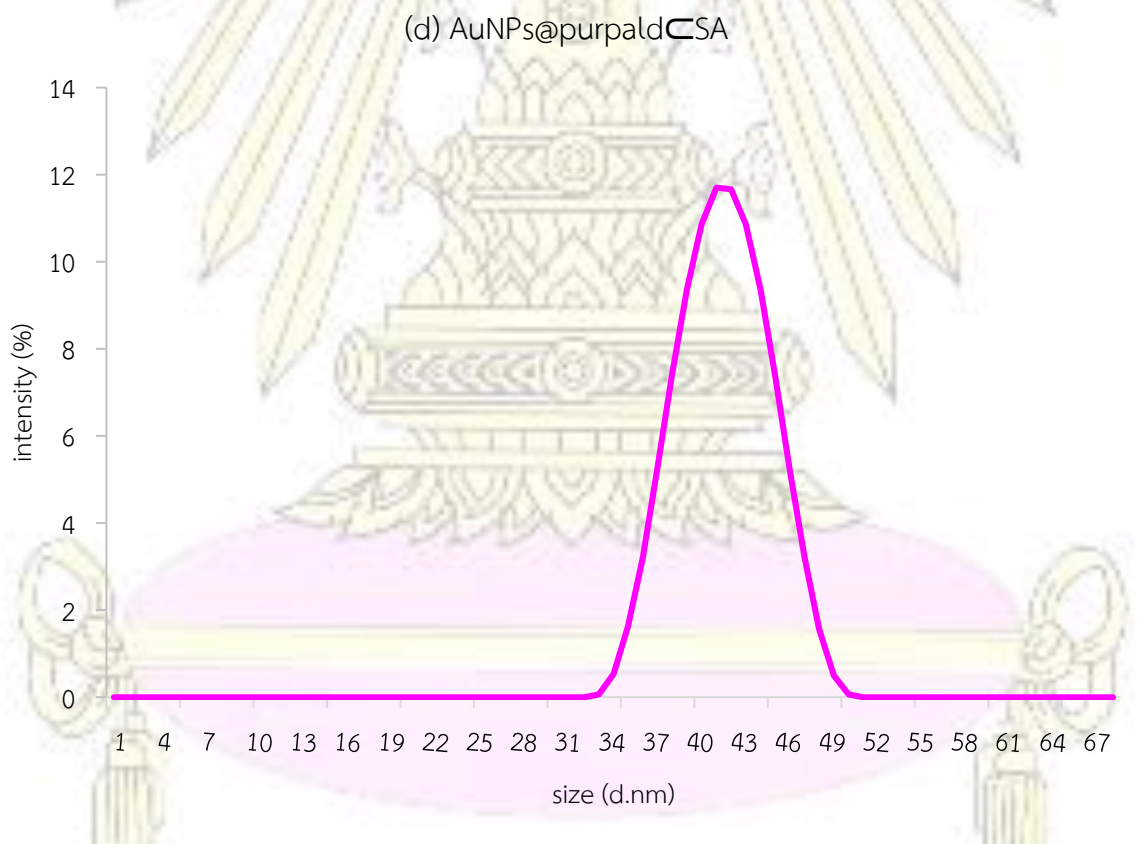
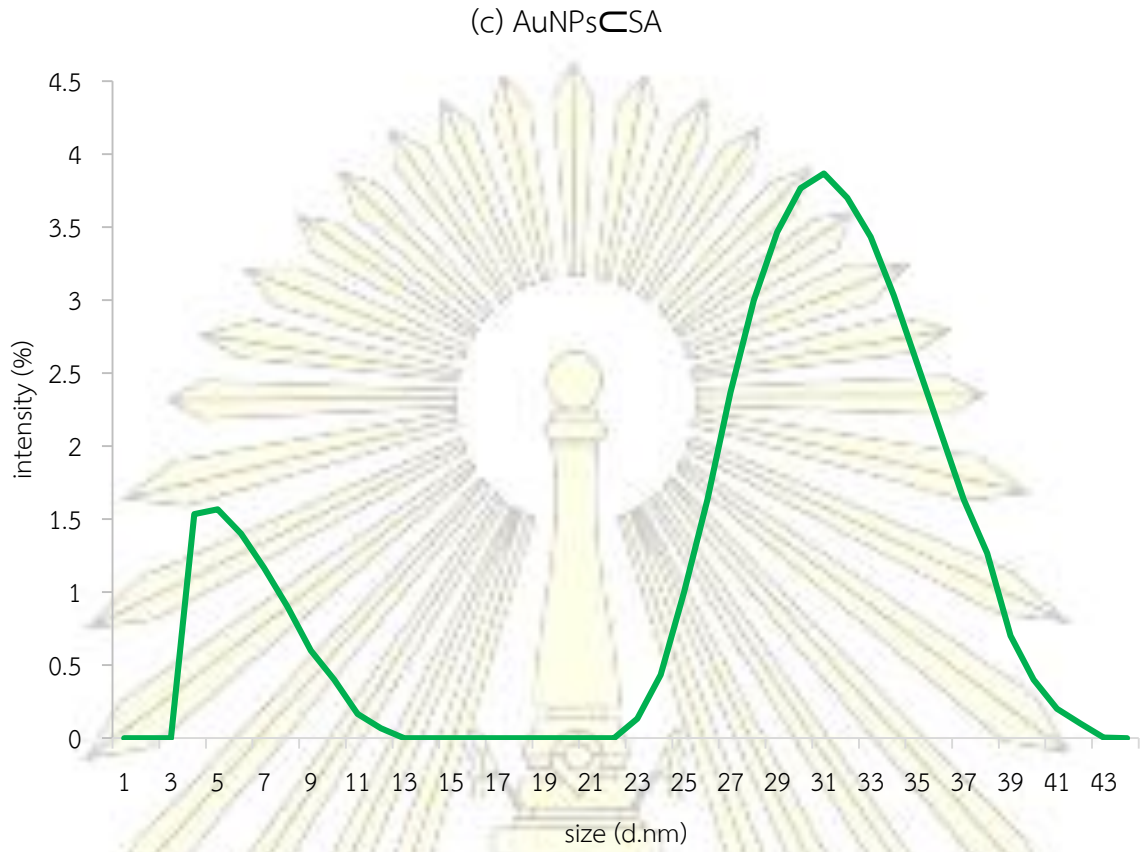
รูปที่ S2 การแจกแจงขนาดของอนุภาค AuNPs (a) และ AuNPs@purpald (b)



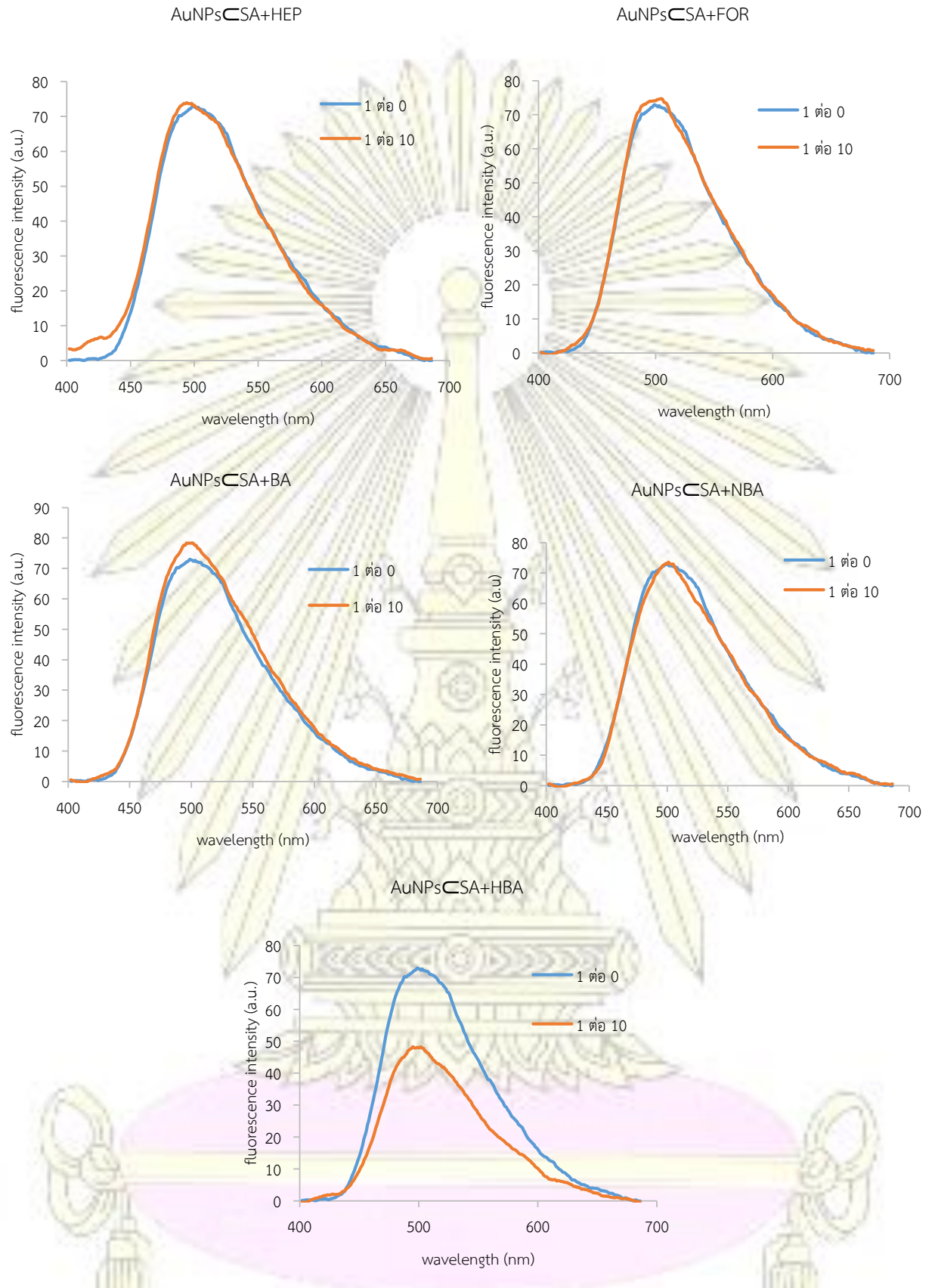
รูปที่ S3 สเปกตรัม FT-IR ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลีไซลลดีไฮด์ของ AuNPs



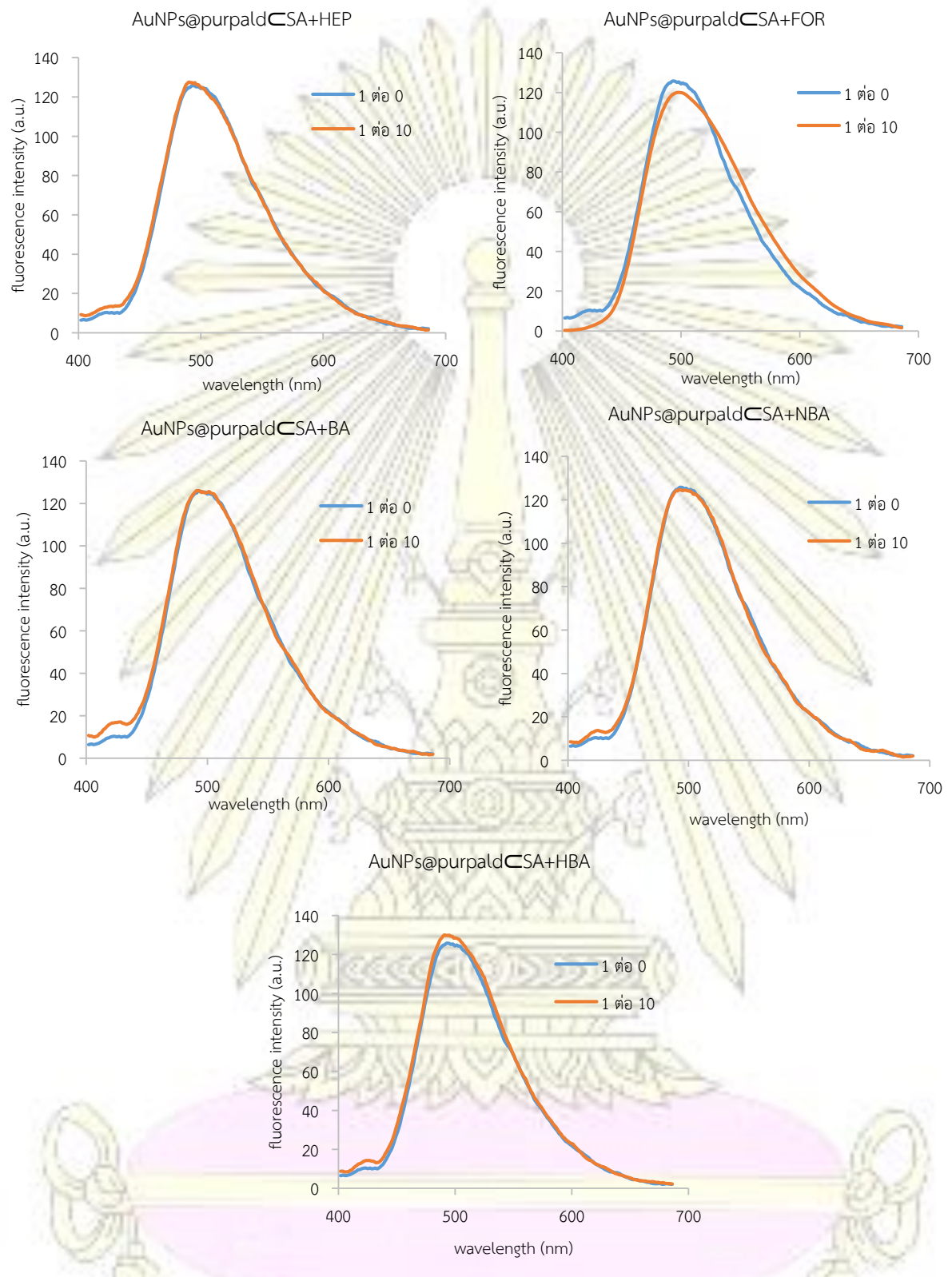
รูปที่ S4 สเปกตรัม FT-IR ก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับสารประกอบซาลีไซลลดีไฮด์ของ AuNPs@purpald



รูปที่ S5 การแจกแจงขนาดของอนุภาค AuNPs@CSA (a) และ AuNPs@purpal@CSA (b)



รูปที่ S6 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ในการศึกษาการรบกวนระบบการตรวจจับสารประกอบซาลิไซลิลดีไฮด์ของ AuNPs



รูปที่ S7 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ในการศึกษาการรบกวนระบบการตรวจจับสารประกอบซาลีไซลัลดีไฮด์ของ AuNPs@purpald

ประวัติผู้วิจัย

นายจินณวัตร จงคุ้มครอง เกิดเมื่อวันที่ 26 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2539 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนวชิรธรรมสาธิต จังหวัดกรุงเทพมหานคร ในปีการศึกษา 2557 ต่อมา เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2557 และได้รับทุนการศึกษาในโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท) เมื่อ พ.ศ. 2560 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 1010/71 แขวง บางจาก เขต พระโขนง จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10260 อีเมล jinnawat_j@hotmail.com

