

Boron Graphene Quantum Dots (BGQDs) as a Fluorescence Probe for Detection of  
Monosaccharides and Metal Cations

โบรอนกราฟีนควอนตัมดอทเป็นฟลูออเรสเซนซ์โพรบสำหรับตรวจวัดน้ำตาลเชิงเดี่ยว  
และโลหะไอออน



ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เรื่อง โบรมนกราพินควอนตัมตอทเป็นฟลูออเรสเซนซ์โพรบสำหรับตรวจวัดน้ำตาลเชิงเดี่ยว  
และโลหะไอออน

โดย นายพันธุศิลป์ อังคสุโข

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปกรณ์ วรรณศุภากุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. สกฤษ สุข อุ่นอรุโณทัย)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่..... เดือน.....พ.ศ. ....

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้

**ชื่อโครงการ** โบรอนกราฟีนควอนตัมดอทเป็นฟลูออเรสเซนต์โพรบสำหรับตรวจวัด น้ำตาลเชิงเดี่ยวและโลหะไอออน

**ชื่อนิสิตในโครงการ** นายพันธุ์ศิลป์ อังคสุโข เลขประจำตัว 5533123923

**ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

### บทคัดย่อ

ในปัจจุบัน กระบวนการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ และข้อดีต่าง ๆ ของกราฟีนควอนตัมดอท เช่น ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ละลายน้ำได้ดี มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย เสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี เสถียรต่อการให้สัญญาณเชิงแสง และสามารถดัดแปรพื้นผิวได้ง่าย ทำให้กราฟีนควอนตัมดอทได้รับความสนใจที่จะนำไปศึกษาต่อ และพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดชนิดต่าง ๆ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ โบรอนกราฟีนควอนตัมดอท ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ 3-aminophenylboronic acid เป็นสารตั้งต้น สารละลายของโบรอนกราฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นสารละลายสีแดงเลือดหมู ภายใต้แสงความยาวคลื่นที่ดวงตามองเห็น และสารละลายสีฟ้าอมเขียว ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร เมื่อนำไปพิสูจน์ทราบเอกลักษณ์ด้วย TEM FT-IR UV-Vis และ Fluorescence spectrophotometer ผลการพิสูจน์ทราบเอกลักษณ์พบว่าโบรอนกราฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดเฉลี่ยที่ 12.5 นาโนเมตร มีหมู่ฟังก์ชันสำคัญที่บ่งบอกถึงการมีหมู่กรดโบโรนิก และหมู่เอมีนในโมเลกุล มีช่วงการปลดปล่อยแสงฟลูออเรสเซนต์สูงสุด 2 ช่วงคือที่ 375 และ 421 นาโนเมตร และโบรอนกราฟีนควอนตัมดอทมีความเสถียรที่สูงต่อการให้สัญญาณฟลูออเรสเซนต์ ดังที่เห็นได้จากสัญญาณที่คงที่ในช่วงระยะเวลาหนึ่งเดือน ซึ่งเมื่อนำโบรอนกราฟีนควอนตัมดอทมาทดสอบกับน้ำตาลเชิงเดี่ยวและไอออนโลหะต่างชนิดกัน พบว่ามีความจำเพาะเจาะจงกับ  $Al^{3+}$  และ  $Au^{3+}$  เท่านั้น และมีขีดจำกัดการตรวจวัด  $Au^{3+}$  และ  $Al^{3+}$  เท่ากับ 0.029 มิลลิโมลาร์ และ 0.622 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามทางผู้วิจัยพบว่าโบรอนกราฟีนควอนตัมดอทไม่เกิดการจับกันกับน้ำตาลเชิงเดี่ยว

คำสำคัญ : โบรอนกราฟีนควอนตัมดอท, Fluorescence spectrophotometer, 3-aminophenylboronic acid

**Title** Boron Graphene Quantum Dots (BGQDs) as a Fluorescence Probe for Detection of Monosaccharides and Metal Cations

**Student Name** Mr. Pansilp Aungkasukho ID 5533123923

**Advisor name** Assist. Prof. Dr. Boosayarat Tomapatanaget

Chemistry Faculty of Science Chulalongkorn University, Academic years 2015

### Abstract

Nowadays, The photoluminescence (PL) mechanism and advantages of Graphene Quantum Dots (GQDs) such as low cytotoxicity, water solubility, excellent biocompatibility, chemical inertness, long term resistance to photobleaching and easily tunable luminescence emission are great of interest for sensing applications.

In this work, boron-doped graphene quantum dots (BGQDs) were synthesized via hydrothermal approach by using 3-aminophenylboronic acid as a precursor. BGQDs solution exhibits a soft crimson light under visible light and cyan light with a high brightness under ultraviolet light at 365 nm. As characterized by TEM, FT-IR, UV-Vis and Fluorescence spectrophotometer, BGQDs shows unequal size with average particle size at 12.5 nm. The functional group of BGQDs investigated by FT-IR, possibly containing boronic groups and amine group in the particle. Interestingly, these BGQDs exhibited strong emission band at 375 nm and 421 nm whose intensities remain constant for approximately one month. This suggested a high stability of the as-prepared BGQDs. After testing BGQDs with various monosaccharides and metal cations, it was found that BGQDs offered a highly selective detection for  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Au}^{3+}$  with a detection limit of 0.029 mM and 0.622 mM, respectively. Unfortunately, we found that BGQDs were unable to bind with monosaccharides.

**Keyword:** Boron-doped graphene quantum dots, Fluorescence spectrophotometer, 3-aminophenylboronic acid

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานการวิจัยฉบับนี้ประสบผลสำเร็จได้เนื่องจากผู้วิจัยได้รับความกรุณาอย่างสูงจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ ที่สละเวลาให้ความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้านมาโดยตลอด รวมถึงให้คำปรึกษา คำแนะนำ และให้ความรู้เพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินงานวิจัย และ ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปกรณ์ วรรณสุภากุล และอาจารย์ ดร.สกุลสุข อุ่ณอรุณทัย ที่กรุณารับเป็นประธานและกรรมการในการสอบงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณนางสาวมัญญา เทพกิจอารีกุล และพี่ ๆ ในห้องปฏิบัติการวิจัยทุกคนที่คอยให้คำปรึกษา, ให้คำแนะนำ และให้ความรู้ในการทำงานวิจัยครั้งนี้มาโดยตลอด ไม่ว่าจะเป็นความรู้ในการใช้เครื่องมือ และความรู้ทั้งในด้านการวิเคราะห์ข้อมูลและการดำเนินงานวิจัย จึงอาจกล่าวได้ว่างานวิจัยนี้มีอาจสำเร็จลุล่วงได้เลยหากขาดบุคคลเหล่านี้

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนในการดำเนินงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณคุณแม่พ่อคุณแม่และครอบครัว รวมทั้งเพื่อน ๆ สำหรับการให้กำลังใจและความช่วยเหลือต่าง ๆ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณในทุกความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่ไม่ได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ .....	ค
Abstract .....	ง
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ .....	ฉ
สารบัญรูปภาพ .....	ช
สารบัญตาราง .....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1    ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ .....	1
1.2    งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.3    วัตถุประสงค์ .....	8
1.4    ประโยชน์ที่ได้รับ .....	8
บทที่ 2 ทฤษฎี .....	9
2.1    วัสดุระดับนาโนเมตร.....	9
2.2    ควอนตัมดอท (quantum dot).....	11
2.3    กราฟีนควอนตัมดอท (Graphene quantum dots).....	11
2.2    การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท (Synthesis of Graphene Quantum Dots) 12	
2.2.1    กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down approach).....	12
2.2.2    กระบวนการสังเคราะห์แบบล่างขึ้นบน (Bottom-up approach).....	12
2.3    การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal methods).....	13
2.4    การโดปกราฟีนควอนตัมดอท (Doping Graphene Quantum Dots).....	14
2.5    การเกิดลูมิเนสเซนซ์ของโมเลกุล (Molecular luminescence).....	15
บทที่ 3 การทดลอง.....	16
3.1    เครื่องมือและอุปกรณ์.....	16

3.2	สารเคมี.....	16
3.3	การทดลอง.....	17
3.3.1	การสังเคราะห์โบรอนกราฟีนควอนตัมดอท .....	17
3.3.2	การเตรียมสารละลายโลหะ.....	17
3.3.2	การเตรียมสารละลายน้ำตาล .....	19
3.3.3	การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ HEPES ความเข้มข้น 10 mM pH 7.4.....	19
3.3.4	การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ BGQDs กับโลหะ .....	19
3.3.5	การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ BGQDs กับน้ำตาล.....	20
3.3.6	การไทเทรตหาความไวของ BGQDs ต่อสารละลายโลหะ Au <sup>3+</sup> และ Al <sup>3+</sup> .....	20
3.4	ขีดจำกัดของการวิเคราะห์.....	21
บทที่ 4 ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง .....		22
4.1	การศึกษาลักษณะทางกายภาพ และขนาดของ BGQDs.....	22
4.2	การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่มีอยู่ใน BGQDs.....	23
4.3	การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของ BGQDs.....	24
4.4	การศึกษาความเสถียรต่อแสงของ BGQDs.....	25
4.5	การศึกษาความจำเพาะเจาะจงกับน้ำตาล .....	26
4.6	การศึกษาความจำเพาะเจาะจงกับโลหะ .....	26
4.7	การศึกษาหาสภาพไวต่อ Al <sup>3+</sup> และ Au <sup>3+</sup> ของ BGQDs ด้วยการไทเทรต.....	28
4.7.1	การศึกษาสภาพไวของ BGQDs ต่อ Au <sup>3+</sup> .....	28
4.7.2	การศึกษาสภาพไวของ BGQDs ต่อ Al <sup>3+</sup> .....	30
4.8	ขีดจำกัดของการตรวจวัดและขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องมือ (Limit of Detection, LOD and Limit of Quantitation, LOQ) .....	32
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง .....		33
เอกสารอ้างอิง.....		34
ประวัติผู้วิจัย .....		37

# สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1.1	วัสดุคาร์บอนระดับนาโนรูปแบบต่าง ๆ .....	2
รูปที่ 1.2.1	การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทจากแผ่นกราฟีนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล .....	3
รูปที่ 1.2.2	การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทจากกรดซัลฟิวริกผ่านปฏิกิริยาไพโรไลซิส .....	3
รูปที่ 1.2.3	การสังเคราะห์ดัดแปรกราฟีนควอนตัมดอทให้มีหมู่ฟังก์ชันบริเวณขอบเป็น กรดโบโรนิก.....	4
รูปที่ 1.2.4	โบรอน-โดปกราฟีนควอนตัมดอทเพื่อตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสและให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น .....	4
รูปที่ 1.2.5	การสังเคราะห์คาร์บอนดอทที่มีหมู่บนพื้นผิวเป็นกรดโบโรนิก ที่มีความจำเพาะกับกลูโคส .....	5
รูปที่ 1.2.6	การสังเคราะห์ไนโตรเจน-โดปกราฟีนควอนตัมดอทที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อ $Fe^{3+}$ .....	6
รูปที่ 1.2.7	ซิลเฟอร์-โดปกราฟีนควอนตัมดอทเพื่อตรวจวัด $Fe^{3+}$ และให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง.....	6
รูปที่ 1.2.8	กราฟการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่เพิ่มขึ้นของ BGQDs ที่ความเข้มข้นของ $Al^{3+}$ ค่าต่าง ๆ (a) และภาพพิมพ์ของ BGQDs กับเซลล์ฮีล่า (b).....	7
รูปที่ 2.1.1	วัสดุระดับนาโนรูปแบบต่าง ๆ.....	10
รูปที่ 2.1.2	ระดับพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของผลึกนาโน.....	10
รูปที่ 2.3.1	การเปลี่ยนแปลงขนาด (a) และหมู่ฟังก์ชัน (b) ของกราฟีนควอนตัมดอทที่มีผลต่อการปลดปล่อยพลังงานแสง.....	12
รูปที่ 2.2.1	กระบวนการสังเคราะห์แบบ Top-down และ Bottom-up .....	13
รูปที่ 2.5.1	แสดงแผนภาพระดับพลังงานการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ Jablonski diagram ....	15



รูปที่ 3.3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์ BGQDs.....	17
รูปที่ 4.1.1 (a)	BGQDs ภายใต้แสงความยาวคลื่นที่ดวงตามองเห็น (b) ภายใต้แสง ฟลูออเรสเซนซ์ ( $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ ).....	22
รูปที่ 4.1.2	ภาพจากเครื่อง TEM (a) และขนาดของ BGQDs (b).....	23
รูปที่ 4.2.1	FT-IR Spectra ของ BGQDs และ 3-aminophenylboronic acid .....	23
รูปที่ 4.3.1 (a-d)	ข้อมูลสมบัติเชิงแสงของ BGQDs โดย (a) สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงาน และสเปกตรัมการปลดปล่อยพลังงานของ BGQDs ณ ช่วงพลังงานกระตุ้นจาก 220-410 (b), 220-340 nm (c) และ 350-410 nm (d) .....	25
รูปที่ 4.4.1	ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 421 nm เมื่อกระตุ้นที่ 365 nm ณ เวลา 0 ถึง 1 ชั่วโมง .....	25
รูปที่ 4.5.1	สเปกตรัมการปลดปล่อยพลังงานของ BGQDs หลังเติมน้ำตาล 4 ชนิด ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) และ 370 nm (b) .....	26
รูปที่ 4.6.1 (a-d)	สเปกตรัมการปลดปล่อยพลังงานของ BGQDs กับสารละลายโลหะหนัก ชนิดต่าง ๆ ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) สรุปลงเป็นกราฟแท่ง (b) และ 370 nm (c) สรุปลงเป็นกราฟแท่ง (d).....	27
รูปที่ 4.7.1.1 (a-d)	รูปการศึกษาความไวของ BGQDs ต่อ $\text{Au}^{3+}$ สเปกตรัมแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ BGQDs หลังไทเทรต $\text{Au}^{3+}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (c) และ 370 nm (b) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (d).....	29
รูปที่ 4.7.1.2	สีของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปของ BGQDs หลังไทเทรต $\text{Au}^{3+}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้ความยาวคลื่น 365 nm .....	29
รูปที่ 4.7.1.3	ภาพจากเครื่อง TEM และภาพขยายของ BGQDs กับ $\text{Au}^{3+}$ .....	29

รูปที่ 4.7.2.1 (a-d) รูปการศึกษาความไวของ BGQDs ต่อ $Al^{3+}$ สเปกตรัมแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ BGQDs หลังไทเทรต $Al^{3+}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (c) และ 370 nm (b) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (d).....	31
รูปที่ 4.7.2.2 สีของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปของ BGQDs หลังไทเทรต $Al^{3+}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้ความยาวคลื่น 365 nm.....	31
รูปที่ 4.7.2.3 ภาพจากเครื่อง TEM ของ BGQDs กับ $Al^{3+}$ .....	31

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.3.1 การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล .....	14
ตารางที่ 3.3.2.1 ปริมาณของโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง .....	18
ตารางที่ 3.3.2.1 ปริมาณของน้ำตาลชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง.....	19
ตารางที่ 3.3.6.1 ความเข้มข้นของ BGQDs ต่อ $Au^{3+}$ .....	20
ตารางที่ 3.3.6.2 ความเข้มข้นของ BGQDs ต่อ $Al^{3+}$ .....	21



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

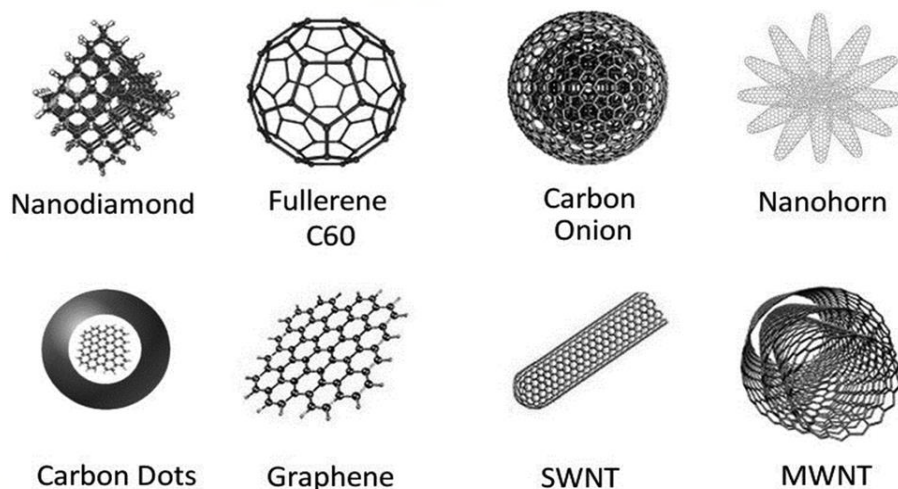
## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

สารกึ่งตัวนำควอนตัมดอท (semiconductor quantum dots) ยกตัวอย่างเช่น แคดเมียมซีลีไนด์ (CdSe) และ เลดซัลไฟด์ (PbS) ได้รับความสนใจในสายงานต่าง ๆ ได้แก่ ในงานของตัวภาพพิมพ์ทางชีวภาพ (bioimaging) และในด้านชีวเวชศาสตร์ (biomedicine) เพราะว่าสารกึ่งตัวนำควอนตัมดอทมีผลผลิตทางควอนตัม (quantum yield) ที่สูง และมีลักษณะของคุณสมบัติเชิงแสงที่เฉพาะ อย่างไรก็ตามสารกึ่งตัวนำควอนตัมดอทก็ยังมีข้อจำกัดและข้อเสียก็คือ ความเป็นพิษสูง (high toxicity) มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกายที่ต่ำ (low biocompatibility) ต้นทุนในการผลิตสูง (high cost) ไม่เสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี (low chemical inertness) และ มีความสามารถในการละลายน้ำที่ต่ำ (poor solubility) (1) ในงานวิจัยต่าง ๆ จึงมีความสนใจที่จะหาวัสดุที่จะมาทดแทนสารกึ่งตัวนำควอนตัมดอท นี้

ในเวลาต่อมาจึงได้มีการค้นพบ วัสดุคาร์บอนระดับนาโน (carbon nanomaterials) ในรูปแบบต่าง ๆ และเป็นการค้นพบที่ได้รับความสนใจอย่างมากในสายงานของวิทยาศาสตร์นาโน (nanoscience) เนื่องจากมีคุณสมบัติพิเศษที่น่าสนใจหลายด้าน เช่น คุณสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) คุณสมบัติทางเคมี (chemical properties) คุณสมบัติเชิงกล (mechanical properties) คุณสมบัติเชิงแสง (optical properties) และคุณสมบัติทางอุณหภูมิจากการที่วัสดุคาร์บอนระดับนาโนมีคุณสมบัติที่พิเศษแตกต่างจากวัสดุนาโนแบบอื่น เช่น วัสดุนาโนสารกึ่งตัวนำและโลหะ (semiconductor and metal nanomaterials) เป็นต้น ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในสายงานด้านต่าง ๆ ได้หลากหลาย เช่น ตัวตรวจวัด (sensor) ตัวขนส่งยา (drug delivery) ตัวเก็บและแปลงพลังงาน (energy Storage & conversion) และ ตัวภาพพิมพ์ทางชีวภาพ (bioimaging) เป็นต้น (2) โดยในปัจจุบันวัสดุคาร์บอนระดับนาโนหลายชนิดได้ถูกค้นพบและสังเคราะห์ขึ้นเป็นจำนวนมาก เช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) กราฟีน (graphene) คาร์บอนดอท (carbon dots) คาร์บอนนาโนอเนียนส์ (carbon nanoions) คาร์บอนนาโนไดมอนด์ (carbon nanodiamond) คาร์บอนนาโนฮอร์น (carbon nanohorns) ฟูลเลอร์เร็น (fullerenes) และกราฟีนควอนตัมดอท (Graphene Quantum Dots) (3)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

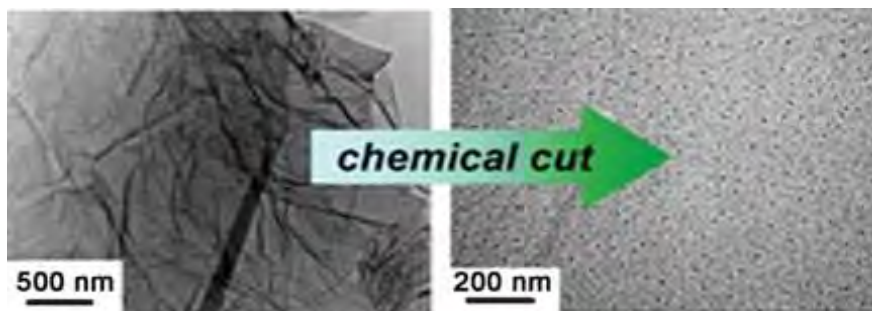


รูปที่ 1.1.1 วัสดุคาร์บอนระดับนาโนรูปแบบต่าง ๆ [3]

กราฟีนควอนตัมดอท (Graphene Quantum Dots, GQDs) เป็นหนึ่งในวัสดุคาร์บอนระดับนาโนที่ได้รับความสนใจในการนำมาศึกษา พัฒนา และนำไปใช้ในการตรวจวัดสารชีวภาพหรือสารจำพวกโลหะหนักชนิดต่างๆ ที่สามารถนำมาใช้ทดแทนสารควอนตัมดอทชนิด แคดเมียมซัลไฟด์ และเลดซัลไฟด์ ได้ เนื่องจากมีข้อดีคือ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ละลายน้ำได้ดี มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย เสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และสามารถดัดแปรพื้นผิวได้ง่าย (4) จากการศึกษาที่กราฟีนควอนตัมดอทมีคุณสมบัติการกักขังเชิงควอนตัม (quantum confinement) นั่นคือ มีคุณสมบัติเปลี่ยนแปลงตามขนาดและรูปร่าง ทำให้สามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเชิงแสงของกราฟีนควอนตัมดอทได้ด้วยการควบคุมขั้นตอนกระบวนการการสังเคราะห์ หรือการโดปด้วยอะตอมที่ไม่ใช่ C และ H ซึ่งมีงานวิจัยมากมายที่ได้ทำการศึกษาถึงปัจจัยสองปัจจัยดังกล่าว เพื่อทำการพัฒนาขีดความสามารถของกราฟีนควอนตัมดอทต่อไป

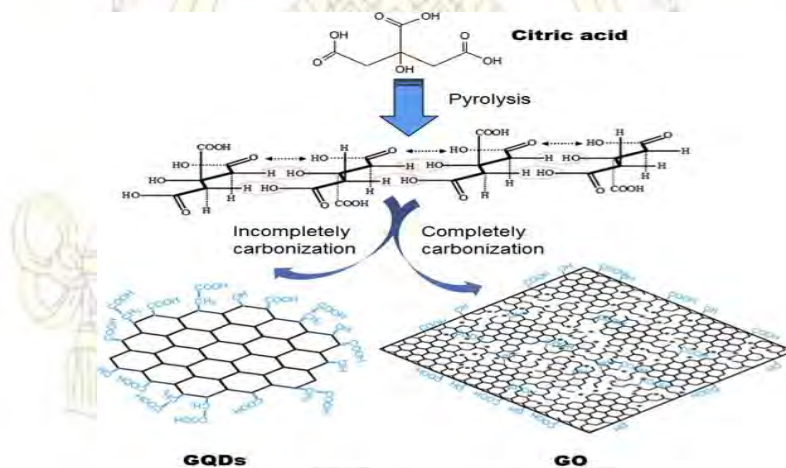
## 1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2010 Dengyu และคณะ (5) ได้คิดค้นพัฒนาวิธีการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท โดยใช้แผ่นกราฟีนเป็นสารตั้งต้น ทำวิธีไฮโดรเทอร์มอลเกิดกระบวนการแบบบนลงล่าง (Top-down routes) ทำให้กราฟีนควอนตัมดอทที่ได้ขนาดเล็ก มีการกระจายตัวอย่างเท่าเทียมกัน และมีการปลดปล่อยพลังงานแสงในช่วงแสงสีฟ้าที่สว่าง จึงสามารถนำไปพัฒนาต่อในงานด้าน ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics) และ ตัวตรวจวัดทางชีวภาพ (biosensor) ตามรูปที่ 1.2.1



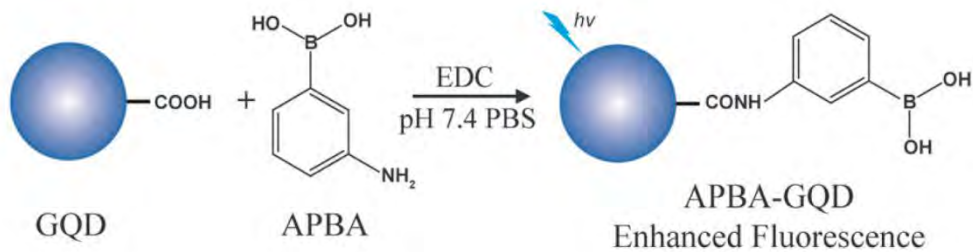
รูปที่ 1.2.1 การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทจากแผ่นกราฟีนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [5]

ในปี ค.ศ. 2012 Yongqiang และคณะ (6) ได้คิดค้นการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท โดยใช้กรดซิตริก (Citric acid) เป็นสารตั้งต้น ผ่านปฏิกิริยาไพโรไลซิส (Pyrolysis) เกิดกระบวนการแบบล่างขึ้นบน (Bottom-down route) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ต้นทุนต่ำ มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อน และได้กราฟีนควอนตัมดอทที่มีขนาดเล็กมีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบเป็นกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) สามารถนำไปพัฒนาโดยต่อหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ได้ ตามรูปที่ 1.2.2



รูปที่ 1.2.2 การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทจากกรดซิตริกผ่านปฏิกิริยาไพโรไลซิส [6]

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ในปี ค.ศ. 2013 Qu และคณะ (7) ได้ทำการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบริเวณขอบของกราฟีนควอนตัมดอท จากหมู่คาร์บอกซิลิก ไปเป็นหมู่โบโรนิก โดยอาศัยปฏิกิริยา EDC coupling ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลของกราฟีนควอนตัมดอท และหมู่เอมีน ของ 3-aminophenylboronic acid ส่งผลให้อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้น มีความจำเพาะต่อน้ำตาลกลูโคส และมีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณเชิงแสงตามลำดับ ตามรูปที่ 1.2.3



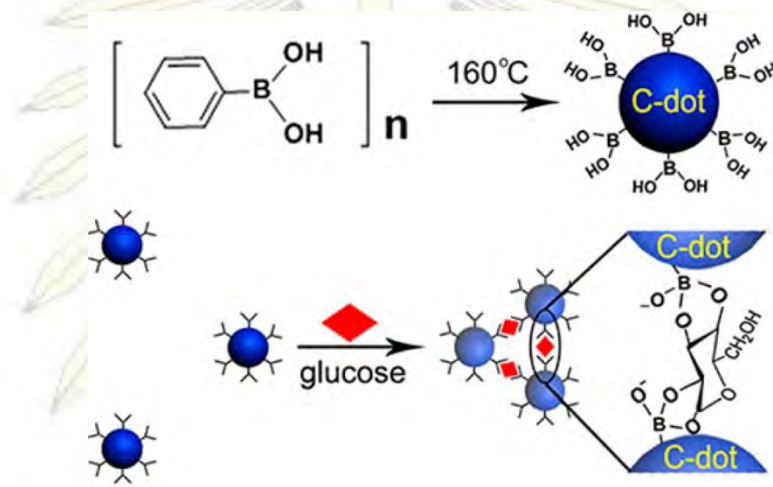
รูปที่ 1.2.3 การสังเคราะห์ดัดแปรกราฟีนควอนตัมดอทให้มีหมู่ฟังก์ชันบริเวณขอบเป็นกรดโบโรนิก [7]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2014 Zhang และคณะ (8) ได้ทำการสังเคราะห์โบรอน-โดปกราฟีนควอนตัมดอท (Boron-doped graphene quantum dots, BGQDs) จากโบรอน-โดปกราฟีน (Boron-doped graphene, BG) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) โดย BGQDs ที่สังเคราะห์ได้มีหมู่กรดโบโรนิกอยู่บริเวณขอบ จากการวิจัยพบว่าโบรอนโดปกราฟีนควอนตัมดอทที่มีความจำเพาะเจาะจงกับน้ำตาลกลูโคสเท่านั้น เนื่องจากน้ำตาลกลูโคสมีตำแหน่ง cis-diol 2 ตำแหน่ง สามารถจับกับหมู่โบโรนิกที่อยู่บนขอบกราฟีนควอนตัมดอทแต่ละตำแหน่งให้เชื่อมกันแล้วเกิดเป็นโมเลกุลที่มีความแข็งที่อ (rigid) มากขึ้น โดยแสดงสัญญาณออกมาในรูปแบบของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่เพิ่มขึ้น (Enhance fluorescence) จากการเกิดการรวมตัวของน้ำตาลกลูโคสกับโบรอน-โดปกราฟีนควอนตัมดอท ตามรูปที่ 1.2.4



รูปที่ 1.2.4 โบรอน-โดปกราฟีนควอนตัมดอทเพื่อตรวจวัดน้ำตาลกลูโคสและให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น [8]

เช่นเดียวกันในปี ค.ศ. 2014 Pengfei และคณะ (9) ได้สังเคราะห์คาร์บอนดอทที่มีหมู่ฟังก์ชันบริเวณขอบเป็นหมู่กรดโบโรนิก โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Phenylboronic acid สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 160 °C คาร์บอนดอทที่สังเคราะห์ได้มีหมู่โบโรนิกอยู่ที่ผิวของคาร์บอนดอท ทำให้มีความจำเพาะเจาะจงกับน้ำตาลกลูโคสที่มีตำแหน่ง cis-diol 2 ตำแหน่ง ทำให้เกิดการดับสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (Quenching fluorescence) ตามรูปที่ 1.2.5

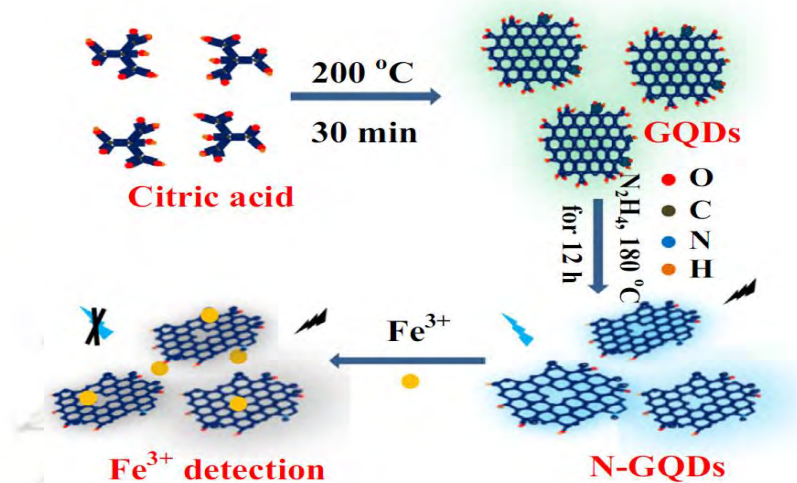


รูปที่ 1.2.5 การสังเคราะห์คาร์บอนดอทที่มีหมู่บนพื้นผิวเป็นกรดโบโรนิก ที่มีความจำเพาะกับกลูโคส [9]

ในปี ค.ศ. 2014 Jian และคณะ (10) ได้ทำการสังเคราะห์ไนโตรเจน-โดปกราฟีนควอนตัมดอท (Nitrogen-doped graphene quantum dots, N-GQDs) จากการตัดแปรรูปร่างของกราฟีนควอนตัมดอทให้มีไนโตรเจนด้วยไฮดราซีน (Hydrazine) ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ส่งผลให้อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้น มีความจำเพาะต่อ  $\text{Fe}^{3+}$  และมีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์แบบลดลงโดยเกิดกลไกปฏิกิริยาควอนซิงแบบสถิต และปฏิกิริยาควอนซิงเชิงกล (Static and dynamic quenching reaction) ตามลำดับ ตามรูปที่ 1.2.6

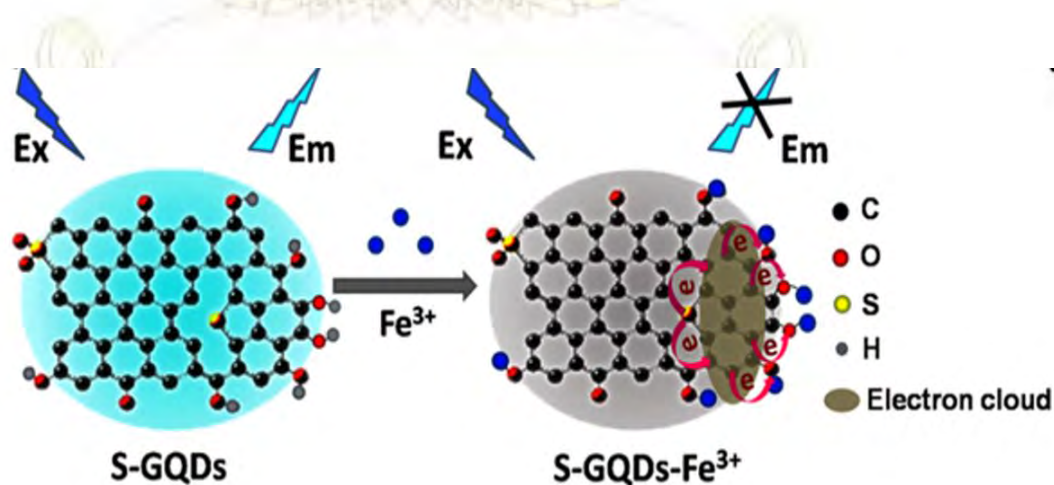
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





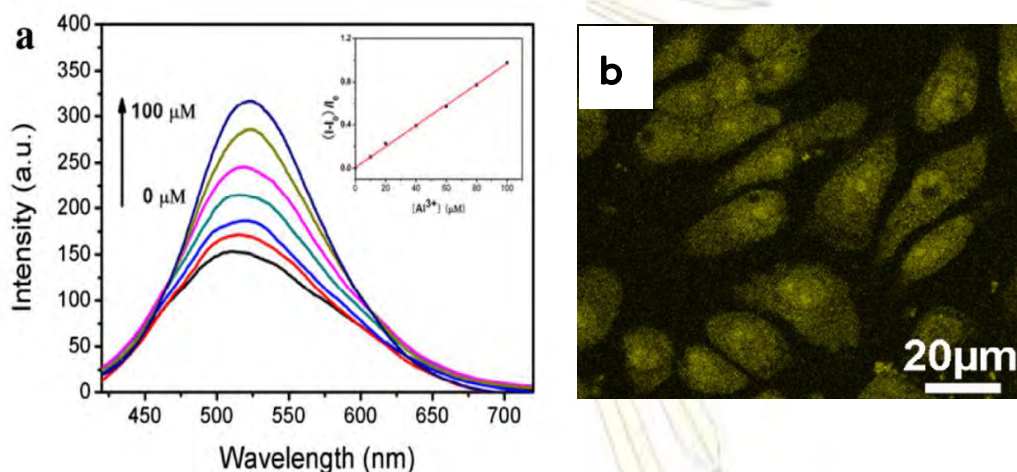
รูปที่ 1.2.6 การสังเคราะห์ไนโตรเจน-โดปกราฟีนควอนตัมดอทที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อ  $\text{Fe}^{3+}$  [10]

นอกจากนั้นในปี ค.ศ. 2014 งานวิจัยของ Shuhua และคณะ (11) ได้สังเคราะห์ซัลเฟอร์-โดปกราฟีนควอนตัมดอท (Sulfur-doped graphene quantum dots, SGQDs) จากการทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis) ของกราไฟต์ (Graphite) ในสารละลาย Sodium *p*-toluenesulfonate ซึ่ง SGQDs ที่สังเคราะห์ได้มีความจำเพาะเจาะจงกับ  $\text{Fe}^{3+}$  เกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง ที่มีขีดจำกัดการตรวจวัดที่ 4.2 nM ตามรูปที่ 1.2.7



รูปที่ 1.2.7 ซัลเฟอร์-โดปกราฟีนควอนตัมดอทเพื่อตรวจวัด  $\text{Fe}^{3+}$  และให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลง [11]

ในงานวิจัยปี ค.ศ. 2014 Zetan และ คณะ (12) ได้สังเคราะห์โบรอนโดปกราฟีนควอนตัมดอท (Boron doped-graphene quantum dots, BGQDs) จากการทำปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของกราไฟท์ (Graphite) ในสารละลายบอแรกซ์ (Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ที่ทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้น มีความจำเพาะต่อ  $\text{Al}^{3+}$  โดยมีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ อีกทั้งยังสามารถนำไปใช้เป็นตัวภาพพิมพ์ทางชีวภาพกับเซลล์ฮีลา (HeLa cells) ได้อีกด้วย แสดงตามรูปที่ 1.2.8



รูปที่ 1.2.8 กราฟการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่เพิ่มขึ้นของ BGQDs ที่ความเข้มข้นของ  $\text{Al}^{3+}$  ค่าต่าง ๆ (a) และภาพพิมพ์ของ BGQDs กับเซลล์ฮีลา (b) [12]

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยเลือกใช้สารตั้งต้นเป็น 3-aminophenylboronic เพื่อให้หมู่ฟังก์ชันบริเวณขอบและผิวของกราฟีนควอนตัมดอท เป็นหมู่กรดโบโรนิก และมีอะตอมของไนโตรเจนในโมเลกุลทำหน้าที่เป็นส่วนรับรู้กับสารชีวภาพ เนื่องจากหมู่กรดโบโรนิกสามารถทำปฏิกิริยา สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไดออลของน้ำตาลกลูโคสหรือโลหะไอออน และเกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ได้

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 1.3 วัตถุประสงค์

1. ส่งเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทที่มีหมู่ฟังก์ชันบริเวณขอบเป็นหมู่กรดโบโรนิก
2. มีความจำเพาะต่อการตรวจวัดสารทางชีวภาพหรือโลหะหนัก

### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ได้กราฟีนควอนตัมดอท ที่มีขอบเป็นหมู่กรดโบโรนิก
2. ได้ตัวตรวจวัดสารทางชีวภาพหรือโลหะหนักที่มีความจำเพาะเจาะจงสูง



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2 ทฤษฎี

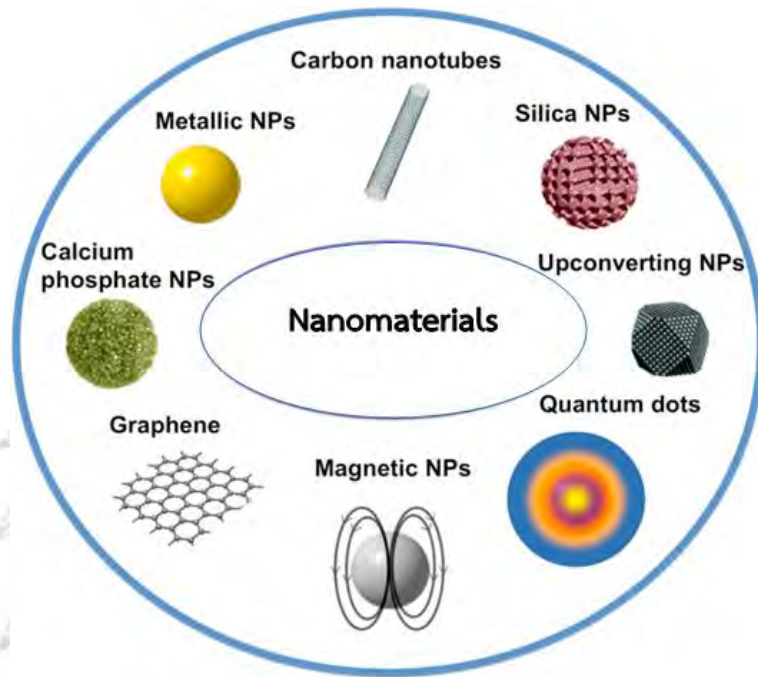
### 2.1 วัสดุระดับนาโนเมตร

วัสดุระดับนาโนเมตร คือ วัสดุที่มีโครงสร้างผลึกขนาดเล็กมาก ซึ่งมีหลากหลายชนิด ดังที่แสดงในรูป 2.1.1 (16) และจากการที่มีโครงสร้างผลึกขนาดเล็กมากทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักขังภายในโครงสร้างของผลึกนาโน ถูกจำกัดบริเวณการเคลื่อนที่ไว้ทั้งสามมิติ โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “การกักขังเชิงควอนตัม” (quantum confinement) ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเหมือนกับที่เกิดขึ้นในโครงสร้างใหญ่ ๆ (bulk) การถูกกักขังของอิเล็กตรอนส่งผลให้เกิดระดับพลังงานที่ไม่ต่อเนื่อง (discrete energy levels) โดยระดับพลังงานเหล่านี้จะแปรเปลี่ยนไปตามขนาดของผลึกนาโน (quantum size effect) กล่าวคือช่องว่างแถบพลังงานจะมีขนาดกว้างขึ้น ถ้าผลึกนาโนมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้แล้วรูปร่างของผลึกนาโนยังมีผลต่อการกักกันอิเล็กตรอนเชิงควอนตัมเช่นกัน (14-15) ดังที่แสดงในรูป 2.1.2 เนื่องจากคุณสมบัติเชิงควอนตัมของผลึกนาโนสามารถควบคุมได้โดยง่าย ด้วยการปรับเปลี่ยนขนาดและรูปร่างของผลึก จึงทำให้ในปัจจุบันนี้ มีการนำผลึกนาโนไปใช้ประโยชน์ในการเพิ่มประสิทธิภาพของสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ อาทิเช่น เซลล์สุริยะ ประสิทธิภาพสูง แอลอีดี (LEDs) หรือแม้แต่การใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์สำหรับช่วยในการพิมพ์ภาพทางชีวภาพ (bioimaging) เพื่อระบุตำแหน่งและติดตามศึกษาเซลล์ หรือโมเลกุลชีวภาพภายในร่างกายได้ง่ายและมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นตัวรับรู้ทางชีวภาพ (biological sensors) ได้เช่นเดียวกัน

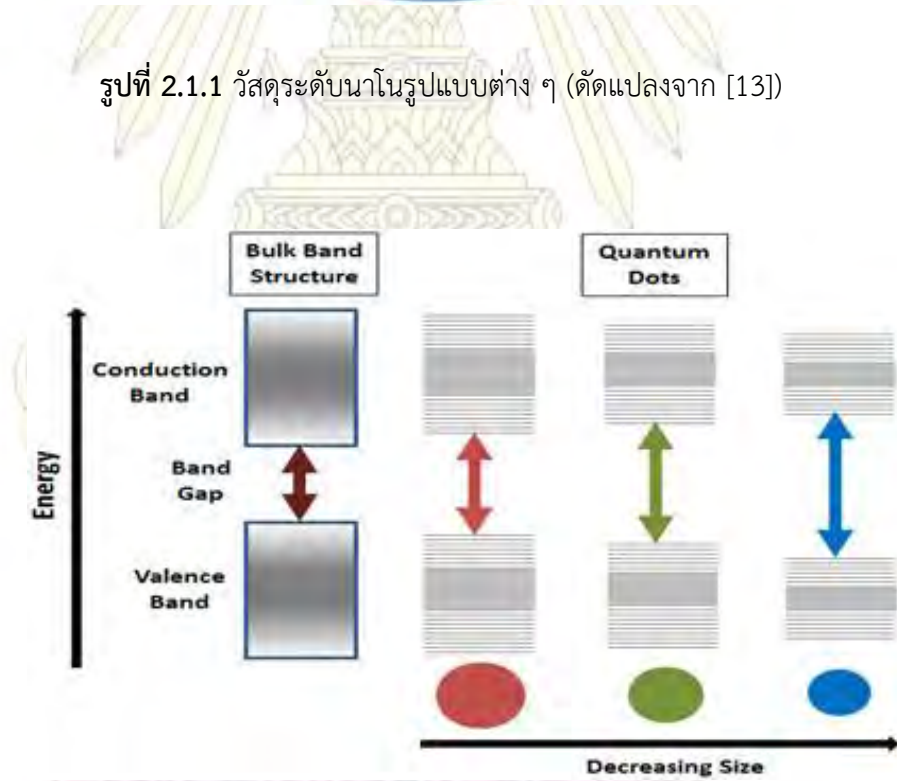
ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1.1 วัสดุระดับนาโนรูปแบบต่าง ๆ (ดัดแปลงจาก [13])



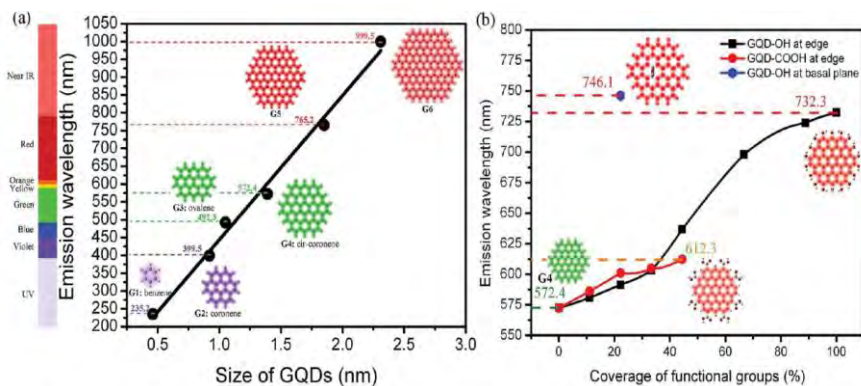
รูปที่ 2.1.2 ระดับพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของผลึกนาโน [14-15]

## 2.2 ควอนตัมดอท (quantum dot)

ควอนตัมดอท เป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นผลึกนาโน (nanocrystal) ของสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdSe) และ เลดซัลไฟด์ (PbS) ซึ่งประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนจำนวนระหว่าง 100 - 1,000 ตัว/อนุภาค และเป็นโครงสร้างนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงระหว่าง 2 - 10 นาโนเมตร (หรือประกอบไปด้วยอะตอมจำนวนประมาณ 10-50 อะตอม) เมื่อมองโครงสร้างของควอนตัมดอทนี้ผ่านเครื่องมือที่สามารถสำรวจโครงสร้างระดับนาโนได้ จะมองเห็นว่าโครงสร้างนี้มีลักษณะเป็นจุด (dot) จึงเป็นที่มาของโครงสร้างนาโนที่เรียกว่า ควอนตัมดอทนี้เอง และเมื่อโครงสร้างของควอนตัมดอทที่ได้จากการสังเคราะห์มีขนาดเล็กระดับนาโนนี้ทำให้โครงสร้างนี้หรือจุดนี้ก็จะแสดงพฤติกรรมภายในอะตอมหรือภายในโมเลกุลแบบควอนตัมตามหลักการทางฟิสิกส์ควอนตัม (quantum physics) (หรือมีสถานะเป็นแบบควอนตัมนั่นเอง) จึงเรียกโครงสร้างนาโนของวัสดุที่มีลักษณะเช่นนี้ว่า ควอนตัมดอท (16)

## 2.3 กราฟีนควอนตัมดอท (Graphene quantum dots)

กราฟีนควอนตัมดอท (Graphene quantum dots, GQDs) คือ กราฟีนที่มีขนาดอนุภาคน้อยกว่า 100 นาโนเมตรและประกอบด้วยจำนวนแผ่นกราฟีน 1-2 ชั้น เนื่องจากมีโครงสร้างที่มีขนาดเล็กมากทำให้มีสมบัติทางควอนตัม แสดงออกมาจากปรากฏการณ์การกักขังเชิงควอนตัม (quantum confinement effect) คือสมบัติเปลี่ยนแปลงตามขนาดและรูปร่าง และยังมีผลจากการเปลี่ยนแปลงขอบของแผ่น (Edge effects) แสดงดังรูปที่ 2.3.1(17) ทำให้กราฟีนควอนตัมดอทสามารถแสดงสมบัติทางการเปล่งแสง (photoluminescence properties) เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น นอกจากนั้นยังมีข้อดี คือ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต, ละลายน้ำได้ดี, มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกาย, เสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และสามารถดัดแปรพื้นผิวได้ง่าย (4) จากสมบัติทางควอนตัมและข้อดีที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้กราฟีนควอนตัมดอทได้รับความสนใจที่จะนำไปพัฒนาใช้เป็นตัวให้สัญญาณในการตรวจวัดสารทางชีวภาพ (biosensor) ตัวภาพพิมพ์ทางชีวภาพ (Bioimaging) และ ตัวขนส่งยา (Drug delivery) เป็นต้น



รูปที่ 2.3.1 การเปลี่ยนแปลงขนาด (a) และหมู่ฟังก์ชัน (b) ของกราฟีนควอนตัมดอทที่มีผลต่อการปลดปล่อยพลังงานแสง [17]

## 2.2 การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท (Synthesis of Graphene Quantum Dots)

การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท สามารถจำแนกออกได้เป็น 2 วิธีหลักๆได้แก่ การทำโครงสร้างขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงระดับนาโน หรือกระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down approach) กับ การสังเคราะห์จากอนุภาคเล็กประกอบขึ้นเป็นโครงสร้างใหญ่ หรือ กระบวนการสังเคราะห์แบบล่างขึ้นบน (Bottom-up approach) (18)

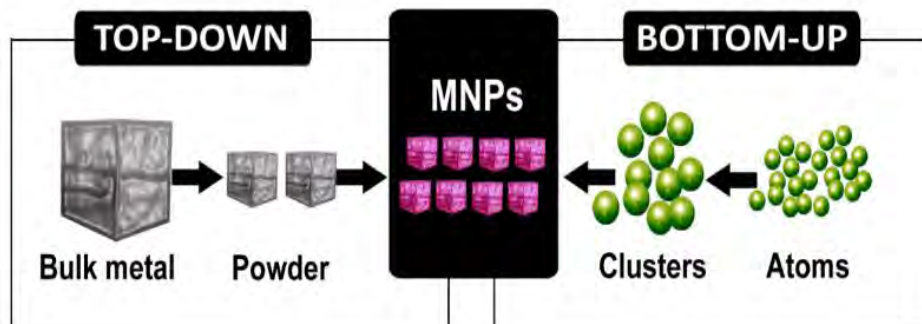
### 2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down approach)

กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง เป็นวิธีการใช้อุปกรณ์ตัด แบ่งแยก เจาะ ย่อย หรือบดให้ของที่มีขนาดใหญ่มีขนาดเล็กกลงๆ จนได้โครงสร้างวัสดุระดับนาโนเมตร ตัวอย่างของเทคโนโลยีแบบบนลงล่าง เช่น โฟโตลิโทกราฟี (Photo lithography) เป็นเทคโนโลยีที่ใช้ในการสร้างวงจรมิโครอิเล็กทรอนิกส์เช่นผลิตชิปคอมพิวเตอร์รวมถึงการแกะสลักเพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างในระดับนาโนเมตร บนวงจรมิโครอิเล็กทรอนิกส์

### 2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์แบบล่างขึ้นบน (Bottom-up approach)

กระบวนการสังเคราะห์แบบล่างขึ้นบน คือการทำโครงสร้างหรือผลิตสิ่งของ โดยการนำอะตอม/โมเลกุล มาจัดเรียงให้เป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ตามรูปแบบที่ต้องการอย่างถูกต้องแม่นยำ เป็นวิธีที่คล้ายกับการเลียนแบบการสังเคราะห์สารในธรรมชาติเช่น การสังเคราะห์โปรตีน โดยกรดอะมิโนแต่ละตัวเชื่อมต่อกันแบบพอลิเมอร์จนกระทั่งได้เป็นโปรตีน ซึ่งวิธีนี้มักจะใช้กับสารที่อยู่ในรูปของเหลวหรือโมเลกุล

ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าระดับนาโนเมตร ส่วนใหญ่พบได้ในเทคโนโลยีด้านเคมีและชีวภาพ เช่น ครีมบำรุงผิว ที่มีการสร้างแคปซูลชีวขนาดนาโนที่บรรจุวิตามินที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ไว้เพื่อให้วิตามินซึมเข้าไปใต้ชั้นผิวหนังในระดับที่ลึกกว่าเดิม เป็นต้น



รูปที่ 2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์แบบ Top-down และ Bottom-up [19]

ซึ่งการสังเคราะห์ที่แบ่งออกเป็น 2 แบบนั้น ก็จะมีกระบวนการรูปแบบต่าง ๆ ดังนี้สังเคราะห์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical oxidation) ตัดด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation cutting) และ วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal methods) ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันนั้น ทำให้ขนาดของกราฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้แตกต่างกันออกไป ส่งผลถึงสมบัติการเปล่งแสงของกราฟีนควอนตัมดอทจากรากฐานการกักขังเชิงควอนตัมเปลี่ยนแปลง ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ที่นิยมก็คือวิธีไฮโดรเทอร์มอล

### 2.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal methods)

การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นวิธีที่มีการนำไปใช้ในการสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทเป็นจำนวนมาก ตามตารางที่ 2.3.1 (20) โดยใช้ความร้อนและความดัน ซึ่งทำให้สารตั้งต้นเกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกภายใต้สภาวะที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งข้อดีของวิธีไฮโดรเทอร์มอลนี้คือ มีขั้นตอนในการสังเคราะห์เพียงขั้นตอนเดียว ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกสูง และมีรูปร่างที่เหมือนกัน การกระจายตัวของอนุภาคใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูง ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ และสามารถเลือกใช้สารตั้งต้นได้หลากหลายชนิด ทำให้สามารถควบคุมขนาดของกราฟีนที่จะสังเคราะห์ได้ง่าย จากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพื่อหา

ระบบที่เหมาะสม



### ตารางที่ 2.3.1 การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอทด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [19]

Materials	Size (nm)	Height (nm)	Color	Temp./Time (°C/h)
OGSs, NaOH	5-13	1-2	Blue	200/10
OGSs, ammonia	1.5-5	1.5-1.9	Green	200/10-12
OGSs, ammonia	2.5	1.13	Violet – yellow	70-150/5
N-GQDs, ammonia	Ca.3	1.3-3	Yellow – cyan	200/1-14
GO, ammonia	2-6	0.5-3	Blue	180/12
GO, ammonia	2.5-4.5	3-5	Blue	200/2-8
FG	1-7	-	Blue	200/10

“-” stands for no information

OGSs: Oxidized graphene sheets, N-GQDs: Nitrogen doped GQDs, GO:

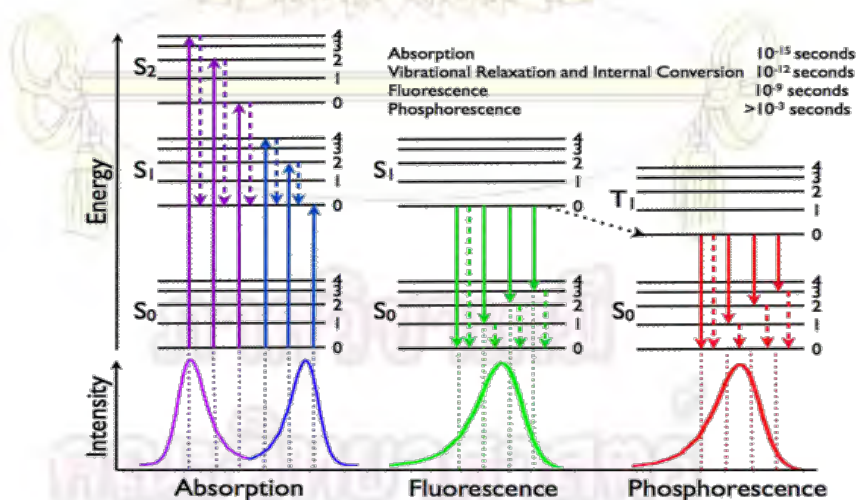
Graphene oxide, FG: Fluorinated graphene

## 2.4 การโดปกราฟีนควอนตัมดอท (Doping Graphene Quantum Dots)

การโดปกราฟีนควอนตัมดอท เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติของกราฟีนควอนตัมดอท ทั้งในด้านสมบัติเชิงแสง และสมบัติการนำไฟฟ้า โดยโดปด้วยอะตอมที่ไม่ใช่ C และ H ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีหลายงานวิจัยที่ทำการศึกษาผลของการโดปสารที่ต่างชนิดกันลงบนกราฟีนควอนตัมดอท ประกอบด้วย ไนโตรเจน (Nitrogen) และกำมะถัน (Sulfur) ซึ่งเป็นสารที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ทำให้การโดปด้วยสารสองชนิดนี้ส่งผลต่อคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของกราฟีนควอนตัมดอท นอกจากนี้โบรอน (Boron) ก็เป็นหนึ่งในสารที่ได้ศึกษาผลต่อการโดปลงไปในกราฟีนควอนตัมดอทเช่นเดียวกัน แต่ยังมีงานวิจัยจำนวนน้อย (20)

## 2.5 การเกิดลูมิเนสเซนซ์ของโมเลกุล (Molecular luminescence)

การเปล่งแสง (luminescence) สามารถแบ่งออกได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับแหล่งพลังงานที่มาทำการกระตุ้น เช่นการถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากแสง จะเรียกการเปล่งแสงนี้ว่าโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) การถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากปฏิกิริยาเคมี เรียกว่าการเปล่งแสงทางเคมี (chemiluminescence) การถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูงเรียกว่าเรดิโอลลูมิเนสเซนซ์ (radioluminescence) และยังมี ไบโอลลูมิเนสเซนซ์ (Bioluminescence) กับเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ (thermoluminescence) อีกด้วย (21) ซึ่งการเกิดการเปล่งแสงที่นิยมใช้เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ทางเคมีอย่างกว้างขวางคือการเปล่งแสงแบบโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ที่มีข้อได้เปรียบกว่าวิธีอื่นคือ มีสภาพไวที่มากกว่า มีความจำเพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ และวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นที่กว้าง โดยการเปล่งแสงนั้นเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลได้รับพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น (Ground State,  $S_0$ ) ไปยังออร์บิทัลระดับสูงในสถานะกระตุ้น (Excited State) ตามระดับพลังงานที่ได้รับ ( $S_1, S_2, S_3, \dots$ ) ซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกระตุ้นนั้นจะไม่เสถียร ทำให้ต้องมีการปลดปล่อยพลังงาน เพื่อให้อิเล็กตรอนกลับลงสู่สถานะพื้นที่มีความเสถียรมากกว่า ซึ่งหนึ่งในรูปแบบการคายพลังงานก็คือ การคายพลังงานออกมาในรูปแบบการเปล่งแสงซึ่งแบ่งออกเป็น การวาวแสง (Fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) ซึ่งจะมีความแตกต่างกันที่การกลับสปินของอิเล็กตรอนก่อนจะคายพลังงานกลับลงมายังสถานะพื้น หลักการต่าง ๆ นี้สามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพระดับพลังงาน Jablonski ตามรูปที่ 2.5.1 (22)



รูปที่ 2.5.1 แสดงแผนภาพระดับพลังงานการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ Jablonski diagram [22]

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 UV-Vis spectrophotometer
- 3.1.2 Fluorescence spectrophotometer
- 3.1.3 Fourier transform-infrared
- 3.1.4 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 3.1.5 pH meter
- 3.1.6 เทฟลอนไลน์ (Teflon liner)
- 3.1.7 Autoclave
- 3.1.7 เตอบ
- 3.1.8 Freeze dryer
- 3.1.9 Dialysis bag
- 3.1.10 ปีกเกอร์
- 3.1.11 ปิเปต

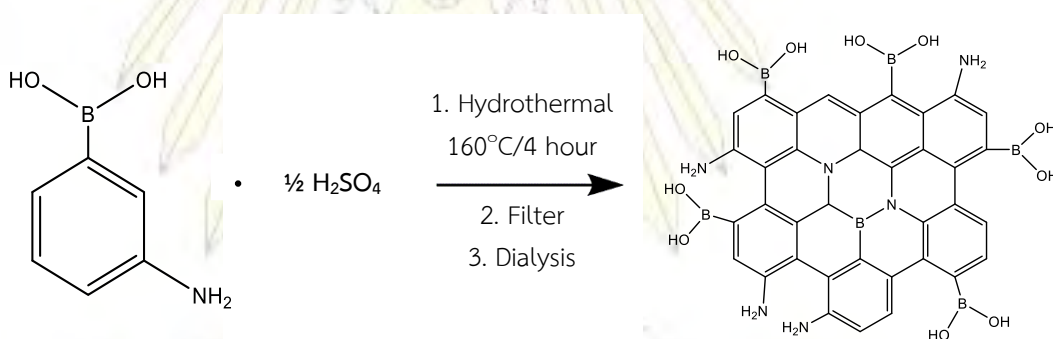
#### 3.2 สารเคมี

- 3.2.1 3-aminophenyl boronic hemisulfate
- 3.2.2 Aluminium(III) Chloride Hexahydrate ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.3 Cadmium(II) Nitrate Tetrahydrate ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.4 Cobalt(II) Perchlorate Hexahydrate ( $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.5 Chromium(III) nitrate ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ )
- 3.2.6 Copper(II) Perchlorate Hexahydrate ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.7 Lead(II) nitrate ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )
- 3.2.8 Manganese(II) Perchlorate Hexahydrate ( $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.9 Nickel(II) perchlorate hexahydrate ( $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.10 Zinc perchlorate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- 3.2.11 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid (HEPES)
- 3.2.12 Sodium hydroxide (NaOH)
- 3.2.13 Sodium chloride (NaCl)
- 3.2.14 Acetone

### 3.3 การทดลอง

#### 3.3.1 การสังเคราะห์โบรอนกราฟีนควอนตัมดอท

โบรอนกราฟีนควอนตัมดอท (BGQDs) สังเคราะห์จาก 3-aminophenylboronic acid hemisulfate ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเกิดกระบวนการแบบล่างขึ้นบน โดยซึ่ง 3-aminophenylboronic acid hemisulfate ปริมาณ (0.18598 g, 1mmol) ใส่ปิกเกอร์ขนาด 10 mL และเติมน้ำ Milli Q 5 mL จากนั้นทำการคนเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำสารละลายที่ได้ใส่ในเทฟลอนไลน์ และอโตเคฟอบที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มากรองตะกอนออกด้วย Syringe filter ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.22  $\mu\text{m}$  และไดอะไลซิส (Dialysis) ด้วยถุงไดอะไลซิสขนาด 2,000 Da. เพื่อกำจัดกรดซัลฟูริกที่เหลือ ออกจาก BGQDs ตามขั้นตอน ดังรูปที่ 3.3.1



รูปที่ 3.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ BGQDs

#### 3.3.2 การเตรียมสารละลายโลหะ

เตรียมสารละลายมาตรฐานของโลหะชนิดต่าง ๆ จำนวน 10 ชนิดได้แก่  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Au}^{3+}$  ให้ได้ความเข้มข้น 50 mM ละลายด้วยน้ำ Milli Q และปรับปริมาตรในขวดกำหนดปริมาตร 5 mL ซึ่งปริมาณของโลหะชนิดต่าง ๆ จะแสดงตามตารางที่ 3.3.2.1

ตารางที่ 3.3.2.1 ปริมาณของโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดของโลหะ	MW. (g/mol)	น้ำหนัก (g)
Aluminium(III) chloride hexahydrate ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	241.43	0.0604
Cadmium(II) Nitrate Tetrahydrate ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	308.48	0.0771
Cobalt(II) Perchlorate Hexahydrate ( $\text{CoClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	365.93	0.0915
Chromium(III) nitrate nonahydrate ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	400.15	0.1002
Copper(II) Perchlorate Hexahydrate ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	370.54	0.0926
Lead(II) nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.21	0.0828
Manganese(II) Perchlorate Hexahydrate ( $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	361.93	0.0904
Nickel(II) perchlorate hexahydrate ( $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	365.69	0.0914
Zinc(II) perchlorate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	372.38	0.0931
Gold(III) chloride trihydrate ( $\text{AuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	393.83	0.0985

### 3.3.2 การเตรียมสารละลายน้ำตาล

เตรียมสารละลายมาตรฐานของน้ำตาลชนิดต่าง ๆ จำนวน 4 ชนิดได้แก่ กลูโคส (Glucose) แมนโนส (Mannose) ฟรุกโตส (Fructose) และ กาแลกโตส (Galactose) ให้ได้ความเข้มข้น 50 mM ละลายด้วยน้ำ Milli Q และปรับปริมาตรในขวดกำหนดปริมาตร 5 mL ซึ่งปริมาณของน้ำตาลชนิดต่าง ๆ จะแสดงตามตารางที่ 3.3.2.1

ตารางที่ 3.3.2.1 ปริมาณของน้ำตาลชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดของน้ำตาล	MW. (g/mol)	น้ำหนัก (g)
กลูโคส	180.16	0.0450
แมนโนส	180.16	0.0450
ฟรุกโตส	180.16	0.0450
กาแลกโตส	180.16	0.0450

### 3.3.3 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ HEPES ความเข้มข้น 10 mM pH 7.4

ชั่ง HEPES และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ปริมาณ 0.5960 g และ 0.2320 g ตามลำดับ ละลายด้วยน้ำ Milli Q และปรับ pH สารละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.1 M ด้วย pH meter จน pH สุดท้ายเท่ากับ 7.4 จากนั้นปรับปริมาตรในขวดปริมาตรขนาด 250 mL ด้วยน้ำ Milli Q

### 3.3.4 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ BGQDs กับโลหะ

ปิเปต BGQDs ปริมาตร 50  $\mu$ L (0.0197 g/mL) ปรับปริมาตรของสารละลายด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ HEPES ความเข้มข้น 10 mM (pH 7.4) จนมีปริมาตรเป็น 2 mL จากนั้นปิเปตสารละลายโลหะ 10 ชนิด  $Al^{3+}$   $Cd^{2+}$   $Co^{2+}$   $Cr^{3+}$   $Cu^{2+}$   $Pb^{2+}$   $Mn^{2+}$   $Ni^{2+}$   $Zn^{2+}$  และ  $Au^{3+}$  (50 mM) 40  $\mu$ L ลงในคิวเวต คนเป็นเวลา 2 นาที ก่อนนำไปวัดด้วย Fluorescence spectrophotometer ซึ่งกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 310 nm และ 370 nm ตามลำดับ

### 3.3.5 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ BGQDs กับน้ำตาล

ปิเปต BGQDs ปริมาตร 50  $\mu\text{L}$  (0.0197 g/mL) ปรับปริมาตรของสารละลายด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ HEPES ความเข้มข้น 10 mM (pH 7.4) จนมีปริมาตรเป็น 2 mL จากนั้นปิเปตสารละลายน้ำตาล 4 ชนิดได้แก่ กลูโคส แมนโนส ฟรุคโตส และ กาแลกโตส (50 mM) 40  $\mu\text{L}$  ลงในคิวเวต คนเป็นเวลา 2 นาที ก่อนนำไปวัดด้วย Fluorescence spectrophotometer ซึ่งกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 310 nm และ 370 nm ตามลำดับ

### 3.3.6 การไทเทรตหาความไวของ BGQDs ต่อสารละลายโลหะ $\text{Au}^{3+}$ และ $\text{Al}^{3+}$

ปิเปต BGQDs ปริมาตร 50  $\mu\text{L}$  (0.0197 g/mL) และทำการปรับปริมาตรของสารละลายด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ HEPES ความเข้มข้น 10 mM (pH 7.4) จนมีปริมาตรเป็น 2 mL ทำการไทเทรตความเข้มข้นของ  $\text{Au}^{3+}$  0.00 - 0.13 mM แสดงดังตารางที่ 3.3.6.1 ลงในคิวเวต คนสารละลายเป็นเวลา 2 นาที นำไปวัดด้วย Fluorescence spectrophotometer กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 310 nm และ 370 nm และนำข้อมูลที่ได้ไปพลอตสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) สำหรับกรณีของ  $\text{Al}^{3+}$  ทำการศึกษาในทำนองเดียวกัน แต่เปลี่ยนความเข้มข้นของ  $\text{Al}^{3+}$  ดังแสดงในตารางที่ 3.3.6.2

ตารางที่ 3.3.6.1 ความเข้มข้นของ BGQDs ต่อ  $\text{Au}^{3+}$

No.	BGQDs ( $\mu\text{L}$ )	ปริมาตร $\text{Au}^{3+}$ ( $\mu\text{L}$ )	ปริมาตรรวม ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{Au}^{3+}]$ (mM)
1	50	0	2000	0
2	50	20	2020	0.01
3	50	40	2040	0.0196
4	50	60	2060	0.0291
5	50	100	2100	0.0476
6	50	120	2120	0.0566
7	50	140	2140	0.0654
8	50	180	2180	0.0826
9	50	220	2220	0.1
10	50	260	2260	0.115
11	50	300	2300	0.1304

ตารางที่ 3.3.6.2 ความเข้มข้นของ BGQDs ต่อ  $Al^{3+}$ 

No.	BGQDs ( $\mu$ L)	ปริมาตร $Al^{3+}$ ( $\mu$ L)	ปริมาตรรวม ( $\mu$ L)	$[Al^{3+}]$ (mM)
1	50	0	2000	0
2	50	20	2020	0.50
3	50	40	2040	0.98
4	50	60	2060	1.46
5	50	80	2080	1.92
6	50	100	2100	2.38
7	50	120	2120	2.83
8	50	140	2140	3.27
9	50	180	2180	4.13
10	50	220	2220	4.95
11	50	260	2260	5.75
12	50	320	2320	6.90
13	50	380	2380	7.98
14	50	440	2440	9.02

### 3.4 ขีดจำกัดของการวิเคราะห์

ขีดจำกัดของการตรวจวัดด้วยเครื่องมือ (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องมือ (Limit of quantitation, LOQ) หาได้จากการไทเทรตสารละลายมาตรฐานของ  $Al^{3+}$  และ  $Au^{3+}$  ให้มีความเข้มข้นแตกต่างกันในสารละลาย BGQDs จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ นำข้อมูลที่ได้มาหาค่าความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่าง ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (guest) กับความเข้มแสง ซึ่งการคำนวณขีดจำกัดของการตรวจวัดด้วยเครื่องมือ และขีดจำกัดของการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องมือ ด้วยสมการที่ 1.1 และ 1.2

$$LOD = \frac{3 S.D.}{Slope} \quad (1.1)$$

$$LOQ = \frac{10 S.D.}{Slope} \quad (1.2)$$

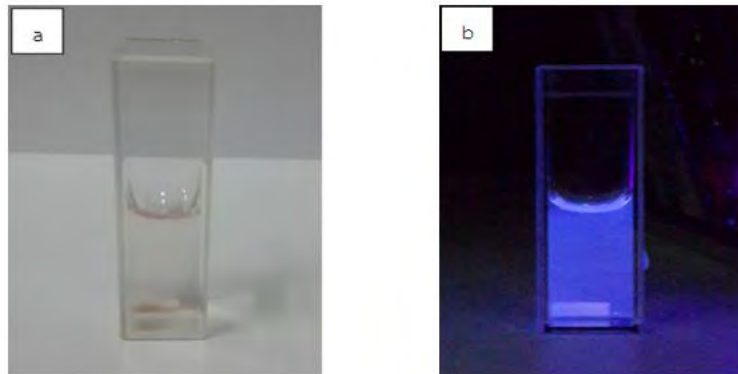


## บทที่ 4

### ผลการทดลอง และ วิเคราะห์ผลการทดลอง

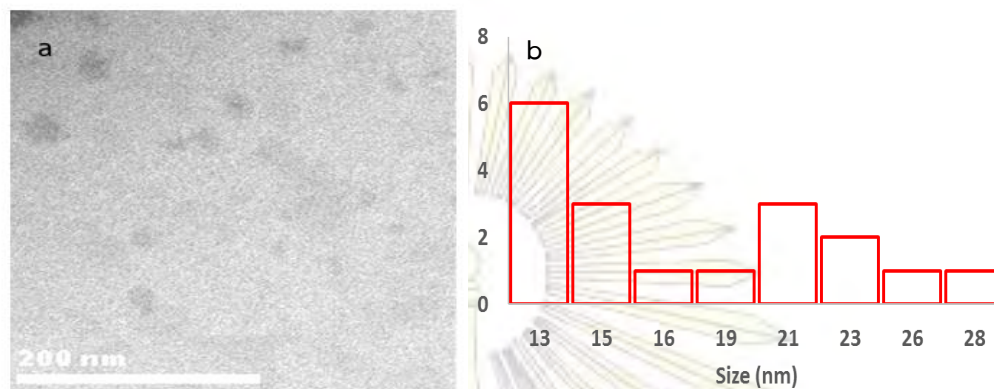
#### 4.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพ และขนาดของ BGQDs

จากการสังเคราะห์ BGQDs จาก 3-aminophenylboronic acid ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่า BGQDs ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นสารละลายสีแดงเลือดหมู เมื่ออยู่ภายใต้แสงความยาวคลื่นที่ดวงตามองเห็น แสดงดังรูปที่ 4.1.1 (a) และเมื่ออยู่ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ (365 nm) จะมีการเปล่งแสงออกมามีลักษณะเป็นสารละลายสีฟ้าอมเขียว แสดงดังรูปที่ 4.1.1 (b) จากนั้นนำ BGQDs ไปทำให้แห้งด้วยวิธีการ Freeze dry จะได้สารที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีชมพูปนน้ำตาล เพื่อใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ต่อไป จากการศึกษาขนาดของ BGQDs ด้วยเครื่อง TEM พบว่า BGQDs ที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นจุดสีดำ ๆ มีการกระจายตัวของขนาดที่ไม่เท่ากัน และมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 12.5 nm แสดงในรูปที่ 4.1.2 (a) และ (b) ซึ่งแสดงว่า สารที่สังเคราะห์ได้เป็นกราฟีนควอนตัมดอท



รูปที่ 4.1.1 (a) BGQDs ภายใต้แสงความยาวคลื่นที่ดวงตามองเห็น (b) ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ )

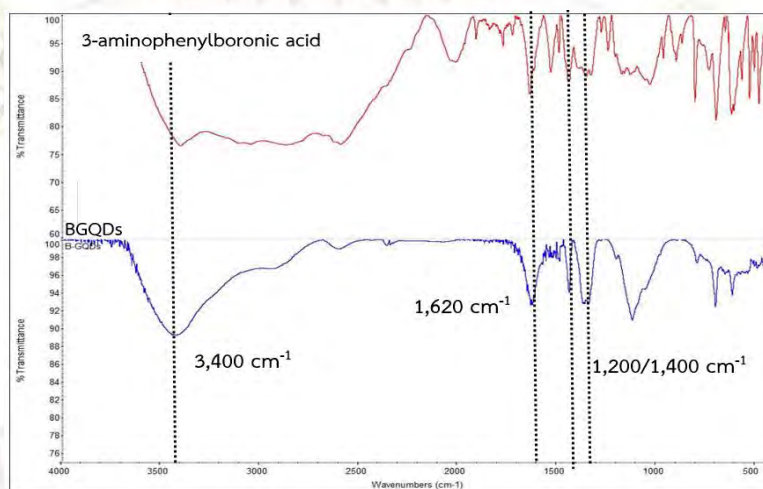
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1.2 ภาพจากเครื่อง TEM (a) และขนาดของ BGQDs (b)

#### 4.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ที่มีอยู่ใน BGQDs

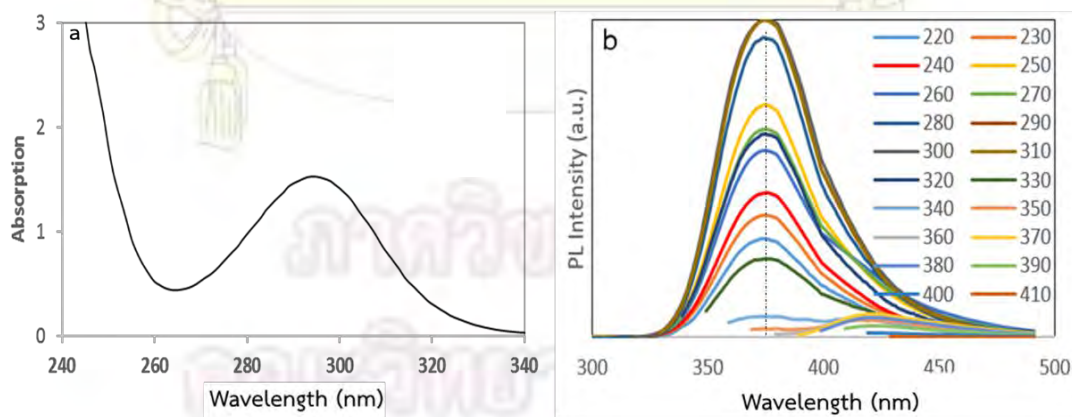
การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโดยใช้เทคนิค FT-IR เปรียบเทียบระหว่างสารตั้งต้นที่ใช้คือ 3-aminophenylboronic acid กับผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ BGQDs ดังแสดงในรูปที่ 4.2.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่า IR สเปกตรัมที่ปรากฏขึ้นได้แก่ แถบที่ความยาวคลื่น  $3,400\text{ cm}^{-1}$  เป็นของ OH-Stretching mode  $1,620\text{ cm}^{-1}$  เป็นของ C=C aromatic core และ  $1,200$  กับ  $1,400\text{ cm}^{-1}$  เป็นของ B-O Stretching ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับ FT-IR สเปกตรัมของ BGQDs ตามเอกสารอ้างอิงที่ 8 ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ BGQDs ที่สังเคราะห์ได้มีโบรอนอยู่ในโมเลกุล

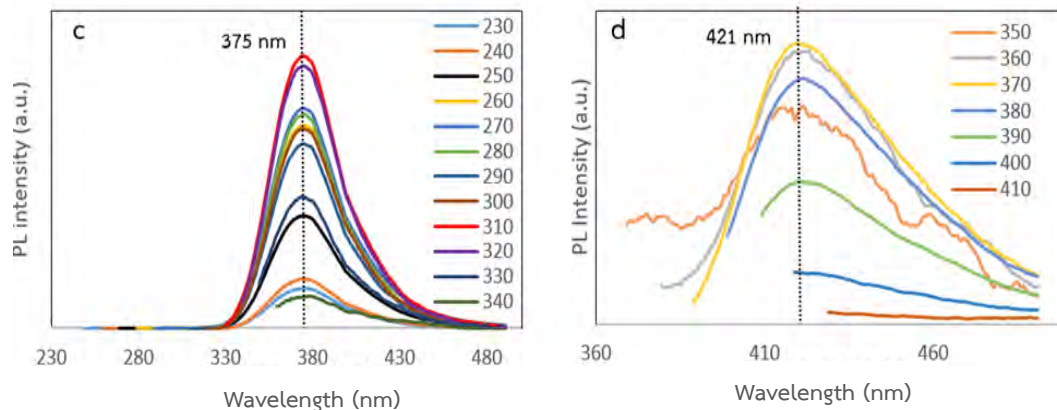


รูปที่ 4.2.1 FT-IR Spectra ของ BGQDs และ 3-aminophenylboronic acid

### 4.3 การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของ BGQDs

การตรวจสอบและศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของ BGQDs ในด้านการดูดกลืนแสง และการคายพลังงานที่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนค่าความยาวคลื่นในการกระตุ้นพลังงาน (Excitation-independent) พบว่าจากการตรวจสอบด้วยเครื่อง UV-Vis ดังรูปที่ 4.3.1 (a) BGQDs มีพิคช่วงการดูดกลืนแสงที่กว้างอยู่ในช่วง 230-330 nm ซึ่งแบ่งออกเป็น  $\pi-\pi^*$  ทรานซิชั่นของคาร์บอน  $sp^2$  ในวงอะโรมาติก (230 nm) และที่ C=O ของ  $n-\pi^*$  ทรานซิชั่น (260/320 nm) โดยช่วงการดูดกลืนแสงนี้ เป็นช่วงที่มีความจำเพาะต่อกราฟีนควอนตัมดอท จึงสันนิษฐานได้ว่า วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นกราฟีนควอนตัมดอท จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วย Fluorescence spectrophotometer โดยการหาสภาวะพลังงานกระตุ้นที่เหมาะสมตั้งแต่ 220 ถึง 410 nm แสดงดังรูปที่ 4.3.1 (b) พบว่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานมากที่สุด คือความยาวคลื่นที่ 310 และ 370 nm จะปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบฟลูออเรสเซนซ์สูงสุดที่ความยาวคลื่นที่ 375 และ 421 nm ตามลำดับ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการคายพลังงานที่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนค่าความยาวคลื่นในการกระตุ้นพลังงาน ทั้ง 2 ช่วงคือ ช่วงความยาวคลื่นที่ 220 ถึง 340 nm ของ BGQDs ตามรูปที่ 4.3.1 (c) และ ช่วงความยาวคลื่นที่ 350 ถึง 410 nm ตามรูปที่ 4.3.1 (d) อธิบายได้ว่า BGQDs ที่สังเคราะห์ได้เป็นแผ่นกราฟีนที่ขนาดไม่เท่ากันประกอบอยู่ด้วยกันสองส่วน เนื่องจากว่า การปลดปล่อยพลังงานฟลูออเรสเซนซ์แต่ละที่นั้นมีความสอดคล้องโดยตรงกับระดับพลังงานของ BGQDs ที่มีผลต่อมาจากปรากฏการณ์การกักขังเชิงควอนตัม ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ที่กล่าวไว้ข้างต้น

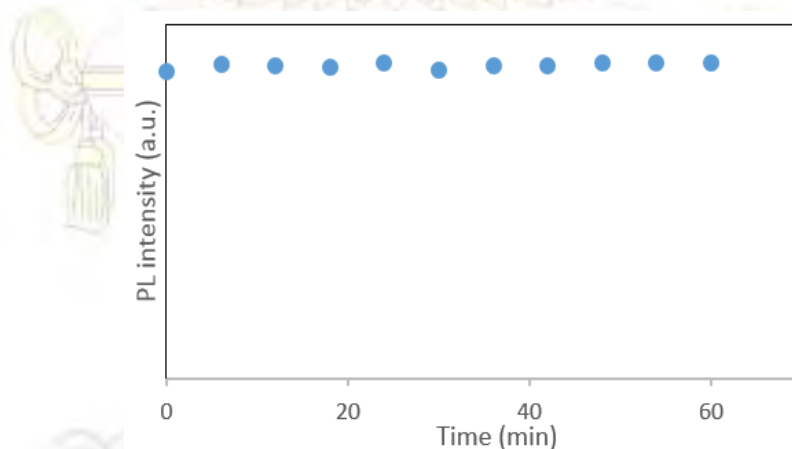




รูปที่ 4.3.1 (a-d) ข้อมูลสมบัติเชิงแสงของ BGQDs โดย (a) สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงาน และสเปกตรัมการปลดปล่อยพลังงานของ BGQDs ณ ช่วงพลังงานกระตุ้นจาก 220-410 (b), 220-340 nm (c) และ 350-410 nm (d)

#### 4.4 การศึกษาความเสถียรต่อแสงของ BGQDs

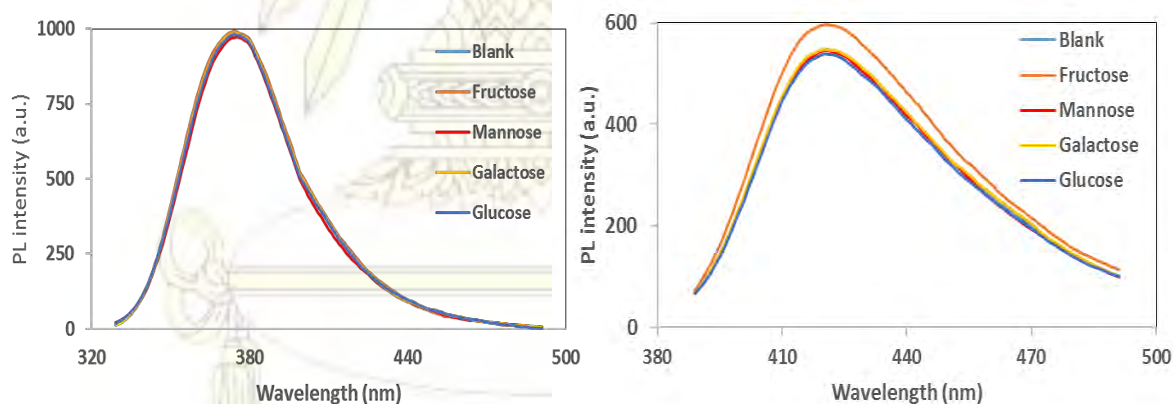
การศึกษามลกระทบของแสงต่อความเสถียรในการให้สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของ BGQDs ด้วย Fluorescence spectrophotometer พบว่าจากการให้พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 370 nm เมื่อเวลาผ่านไปทุก ๆ 6 นาที สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ที่ได้จะคงที่ ตามรูปที่ 4.4.1 และยังคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง ดังนั้นทำให้ BGQDs ที่สังเคราะห์ได้มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.4.1 ความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 421 nm เมื่อกระตุ้นที่ 365 nm ณ เวลา 0 ถึง 1 ชั่วโมง

#### 4.5 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงกับน้ำตาล

จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ BGQDs ปริมาณ 50  $\mu\text{L}$  (0.01967 g/mL) กับน้ำตาล 4 ชนิดประกอบด้วย กลูโคส แมนโนส กาแลกโตส และฟรุกโตส ในระบบที่เป็นสารละลาย HEPES บัฟเฟอร์ pH 7.4 ความเข้มข้น 10 mM ดังรูปที่ 4.5.1 พบว่า BGQDs ที่สังเคราะห์ได้ไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อน้ำตาลทั้ง 4 ชนิดทั้งสองช่วงความยาวคลื่นที่ให้พลังงานกระตุ้นที่ 310 และ 370 nm ต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งจากงานวิจัยในปี ค.ศ. 2014 ของ Zhang และคณะ (8) ได้สังเคราะห์โบรอนโดปกราฟีน (Boron-doped graphene, BG) ให้มีขนาดเล็กกลจนเป็น โบรอนโดปกราฟีน ควอนตัมดอท ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยมีหมู่กรดโบโรนิก อยู่บริเวณขอบของกราฟีนควอนตัมดอท จากการวิจัยพบว่ามีความจำเพาะเจาะจงกับน้ำตาลกลูโคสเท่านั้น โดยมีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ เนื่องจากน้ำตาลกลูโคสมีตำแหน่ง cis-diol 2 ตำแหน่ง จากการเกิดการรวมตัวของน้ำตาลกลูโคสกับโบรอน โดปกราฟีนควอนตัมดอท จึงสันนิษฐานว่าในการสังเคราะห์ BGQDs ในงานวิจัยนี้มีสารตั้งต้น 3-aminophenylboronic acid เหลืออยู่ในระบบ ซึ่งในขั้นตอนการสังเคราะห์ไม่สามารถแยกสารตัวนี้ออกไปได้ จึงรบกวนการจับกับน้ำตาลได้

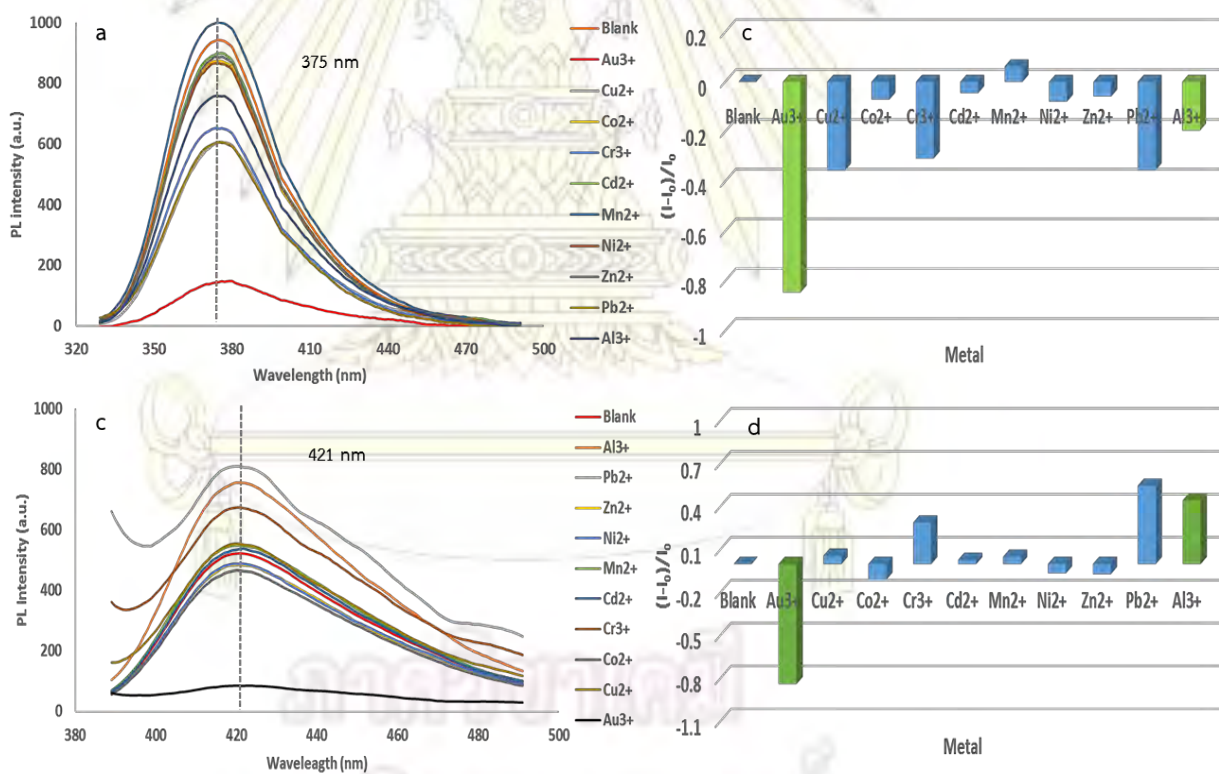


รูปที่ 4.5.1 สเปกตรัมการปลดปล่อยพลังงานของ BGQDs หลังเติมน้ำตาล 4 ชนิด ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) และ 370 nm (b)

#### 4.6 การศึกษาความจำเพาะเจาะจงกับโลหะ

จากการศึกษาความจำเพาะเจาะจงของ BGQDs ปริมาณ 50  $\mu\text{L}$  (0.0197 g/mL) กับโลหะจำนวน 10 ชนิดที่ความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.98 mM ประกอบด้วย  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ส่วนโลหะ  $\text{Au}^{3+}$  นั้นจะใช้ความเข้มข้นที่ 0.2 mM โดยการศึกษาจะใช้นี้ใช้เทคนิคทางฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence spectroscopy) ตามรูป

4.6.1 (a-d) ศึกษาสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนแปลงไปของ BGQDs เมื่อเติมสารละลายโลหะไอออนบวก โดยศึกษาในช่วงความยาวคลื่นที่พลังงานกระตุ้น 2 ช่วง คือ 310 และ 370 nm เริ่มจากช่วงที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 310 nm พบว่ามีโลหะ 4 ชนิดที่มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์อย่างมีนัยสำคัญ นั่นคือ  $\text{Au}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ส่วนช่วงที่ถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 370 nm พบว่ามีโลหะ 4 ชนิดที่มีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์อย่างมีนัยสำคัญ นั่นคือ  $\text{Al}^{3+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$  และ  $\text{Au}^{3+}$  ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  เกิดการตกตะกอนสีขาวในสารละลาย ซึ่งเป็นผลเสียในการนำไปคำนวณค่าความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลายโลหะมาตรฐานจึงไม่ได้มีการศึกษา  $\text{Pb}^{2+}$  และ  $\text{Cr}^{3+}$  เพิ่มเติม จึงเหลือโลหะ 2 ชนิดที่น่าสนใจก็คือ  $\text{Au}^{3+}$  และ  $\text{Al}^{3+}$  สรุปได้ว่า BGQDs มีความจำเพาะเจาะจงต่อ  $\text{Au}^{3+}$  และ  $\text{Al}^{3+}$  ที่สามารถนำไปใช้ในการพัฒนาเป็นตัวตรวจวัดโลหะได้ต่อไป.

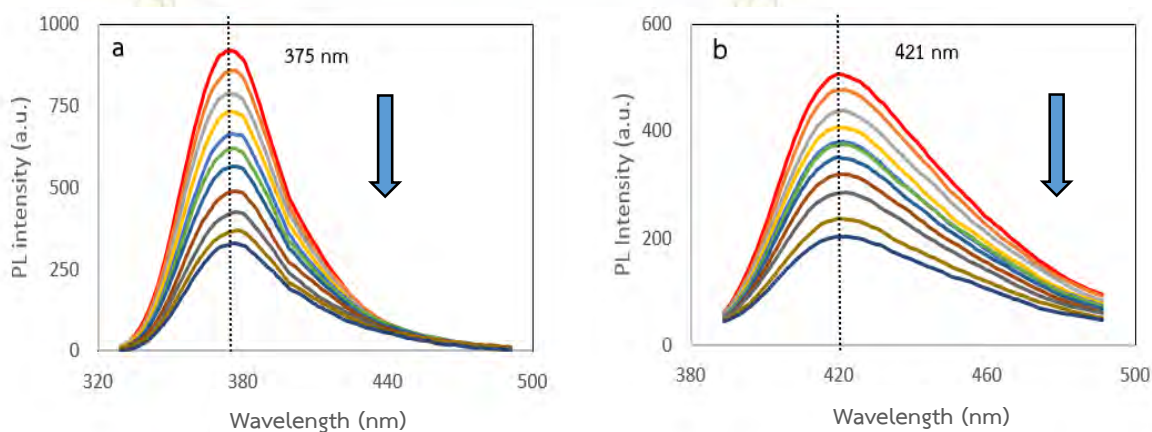


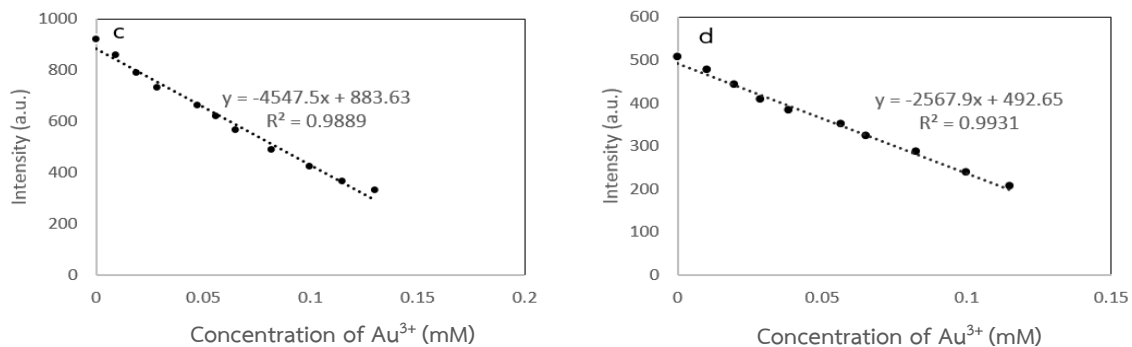
รูปที่ 4.6.1 (a-d) สเปกตรัมการปลดปล่อยพลังงานของ BGQDs กับสารละลายโลหะหนักชนิดต่าง ๆ ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) สรุปเป็นกราฟแท่ง (b) และ 370 nm (c) สรุปเป็นกราฟแท่ง (d)

## 4.7 การศึกษาหาสภาพไวต่อ $\text{Al}^{3+}$ และ $\text{Au}^{3+}$ ของ BGQDs ด้วยการไทเทรต

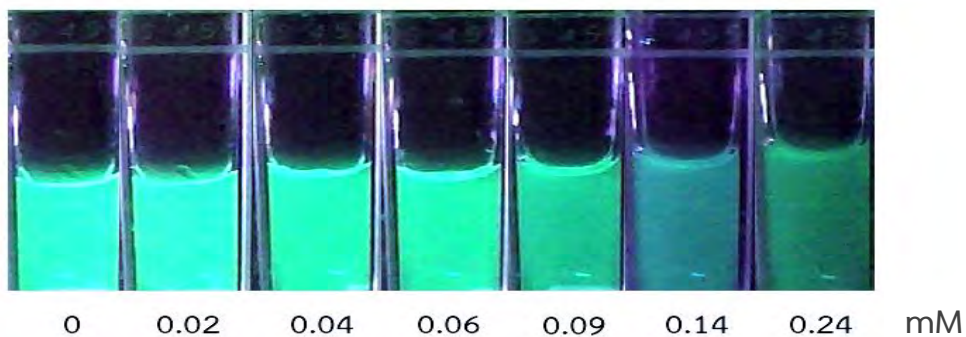
### 4.7.1 การศึกษาสภาพไวของ BGQDs ต่อ $\text{Au}^{3+}$

จากการศึกษาสภาพไวของ BGQDs ต่อ  $\text{Au}^{3+}$  โดยการไทเทรต  $\text{Au}^{3+}$  ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันตั้งแต่ 0 - 0.12 mM พิจารณาในช่วงความยาวคลื่นการคายพลังงานที่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความยาวคลื่นในการกระตุ้นพลังงาน 2 ช่วงที่ความยาวคลื่น 310 และ 370 nm เริ่มจากช่วงกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 310 nm ตามรูปที่ 4.7.1.1 (a) พบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{Au}^{3+}$  มากขึ้น สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ BGQDs ลดลง และสามารถสร้างกราฟเส้นตรงมาตรฐานของข้อมูลระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{Au}^{3+}$  ที่เพิ่มขึ้น กับ สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลง ได้สมการเป็น  $y = -4547.5x + 883.32$ ,  $R^2 = 0.9889$  ดังแสดงในรูปที่ 4.7.1.1 (c) ส่วนช่วงที่ถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 370 nm ตามรูปที่ 4.7.1.1 (b) ได้สมการเป็น  $y = -2567.9x + 492.65$ ,  $R^2 = 0.9931$  ตามรูปที่ 4.7.1.1 (d) และเมื่อนำสารละลายผสมของ BGQDs กับ  $\text{Au}^{3+}$  ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน มาฉายแสงภายใต้ความยาวคลื่น 365 nm พบว่าสารละลายคายฟลูออเรสเซนซ์ลดลงสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่าที่ความเข้มข้นของ  $\text{Au}^{3+}$  ตั้งแต่ 0.14 mM ดังแสดงในรูปที่ 4.7.1.2 ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษา ภาพ TEM ของ BGQDs กับ  $\text{Au}^{3+}$  ที่เห็นได้ว่า เกิดการรวมตัวของ BGQDs จนมีขนาดประมาณ 70 nm ทำให้เกิดการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (aggregation induce quenching) ดังแสดงในรูปที่ 4.7.1.3 ทำให้ยืนยันได้ว่า BGQDs ที่สังเคราะห์ได้สามารถตรวจวัดสารละลายโลหะ  $\text{Au}^{3+}$  ได้จากการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์

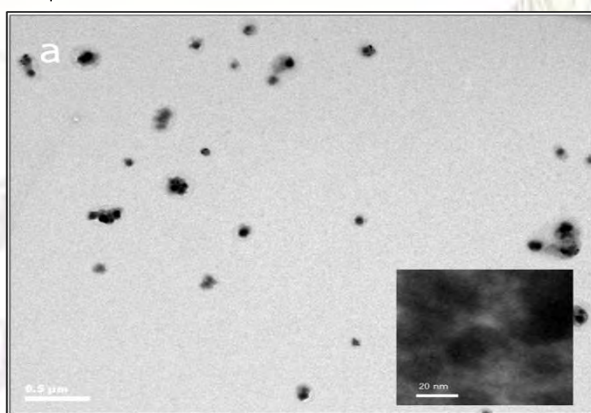




รูปที่ 4.7.1.1 (a-d) รูปการศึกษาความไวของ BGQDs ต่อ  $\text{Au}^{3+}$  สเปกตรัมแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ BGQDs หลังไทเทรต  $\text{Au}^{3+}$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (c) และ 370 nm (b) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (d)



รูปที่ 4.7.1.2 สีของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปของ BGQDs หลังไทเทรต  $\text{Au}^{3+}$  ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้ความยาวคลื่น 365 nm

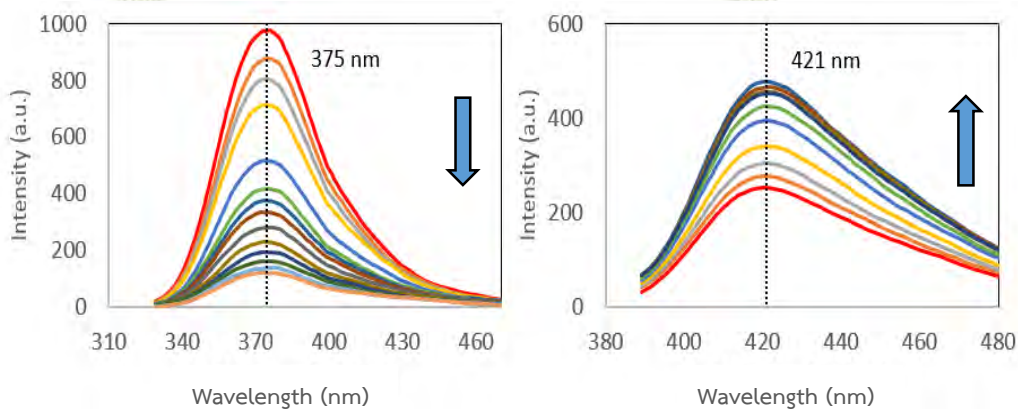


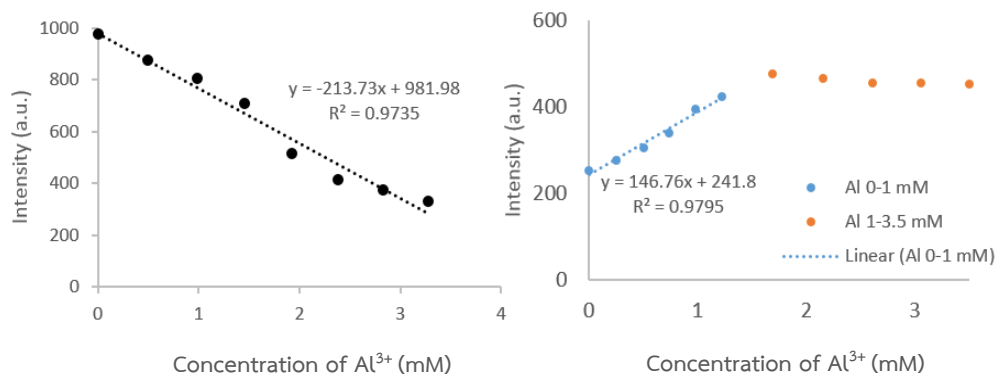
รูปที่ 4.7.1.3 ภาพจากเครื่อง TEM และภาพขยายของ BGQDs กับ  $\text{Au}^{3+}$



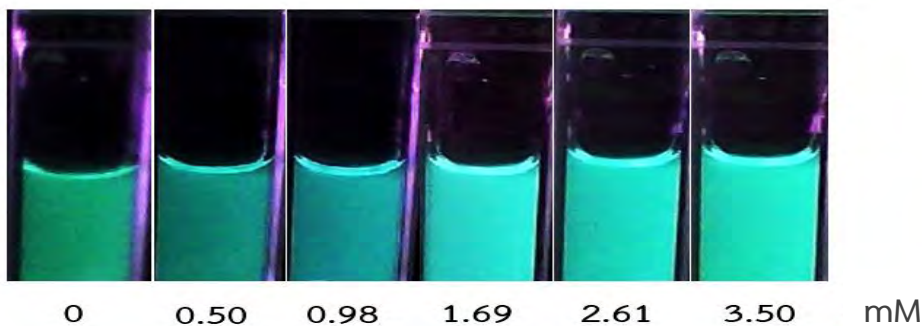
#### 4.7.2 การศึกษาสภาพไวของ BGQDs ต่อ $Al^{3+}$

จากการศึกษาสภาพไวของ BGQDs ต่อ  $Al^{3+}$  โดยการไทเทรต  $Al^{3+}$  ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันตั้งแต่ 0 - 9 mM พิจารณาในช่วงความยาวคลื่นการคายพลังงานที่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความยาวคลื่นในการกระตุ้นพลังงาน 2 ช่วงที่ความยาวคลื่น 310 และ 370 nm เริ่มจากช่วงที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 310 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.7.2.1 (a) พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $Al^{3+}$  มากขึ้น สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ BGQDs ลดลง และสามารถสร้างกราฟเส้นตรงมาตรฐานของข้อมูลระหว่างความเข้มข้นของ  $Al^{3+}$  เพิ่มขึ้น กับ ค่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลง ได้ในช่วงความเข้มข้น 0 - 3.3 mM สมการเป็น  $y = -213.73x + 981.98$ ,  $R^2 = 0.9735$  ดังแสดงในรูปที่ 4.7.2.1 (c) ส่วนช่วงที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 370 nm ตามรูปที่ 4.7.2.1 (b) จะได้ปรากฏการณ์ที่ไม่เหมือนกัน นั่นคือมีสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่เพิ่มขึ้น ได้สมการเส้นตรงอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0-1 mM มีสมการเป็น  $y = 146.46x + 241.8$ ,  $R^2 = 0.9795$  ตามรูปที่ 4.7.2.1 (d) และเมื่อนำสารละลายผสมของ BGQDs กับ  $Al^{3+}$  ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน มาฉายแสงกระตุ้นที่ภายใต้ความยาวคลื่น 365 nm พบว่าเกิดการคายฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น สังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่าที่ความเข้มข้นของ  $Al^{3+}$  ตั้งแต่ 1.69 mM ดังแสดงในรูปที่ 4.7.2.2 ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาภาพ TEM ของ BGQDs กับ  $Al^{3+}$  ที่เห็นได้ว่าการรวมตัวของ BGQDs จนมีขนาดประมาณ 209 nm ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (aggregation induce enhancement) ดังแสดงในรูป 4.7.2.3 ทำให้ยืนยันได้ว่า BGQDs ที่สังเคราะห์ได้สามารถตรวจวัดโลหะ  $Al^{3+}$  จากการเปลี่ยนแปลงเชิงแสงที่ไม่เหมือนกันของช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้นต่างกันได้จริง

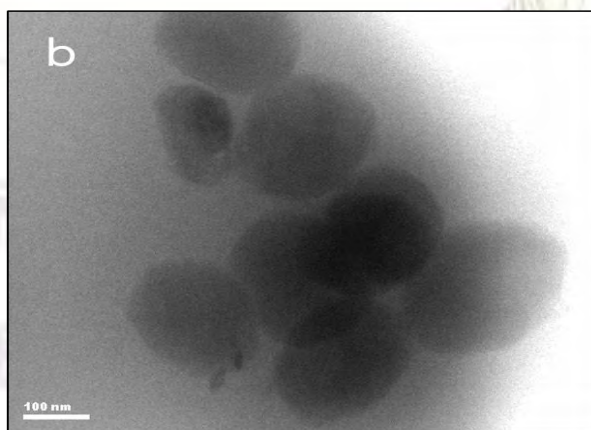




รูปที่ 4.7.2.1 (a-d) รูปการศึกษาความไวของ BGQDs ต่อ Al<sup>3+</sup> สเปกตรัมแสดงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ BGQDs หลังไทเทรต Al<sup>3+</sup> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ณ พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 310 nm (a) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (c) และ 370 nm (b) สรุปลงเป็นกราฟเส้นตรงมาตรฐาน (d)



รูปที่ 4.7.2.2 สีของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปของ BGQDs หลังไทเทรต Al<sup>3+</sup> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ภายใต้ความยาวคลื่น 365 nm



รูปที่ 4.7.2.3 ภาพจากเครื่อง TEM ของ BGQDs กับ Al<sup>3+</sup>

#### 4.8 ขีดจำกัดของการตรวจวัดและขีดจำกัดการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องมือ (Limit of Detection, LOD and Limit of Quantitation, LOQ)

ทำได้โดยการหาค่าความชันจากกราฟเส้นตรงมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปของสารละลายโลหะ กับสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่เปลี่ยนแปลงไปของ BGQDs โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ จากนั้นทำการวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์มาตรฐานของสารละลายแบลงค์ BGQDs 10 ครั้งเพื่อหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานแล้วนำมาแทนค่าในสมการตามสมการที่ 1.1 และ 1.2 ตามลำดับ โดยผลการคำนวณแสดงตามตารางที่

ตารางที่ 4.8.1 ข้อมูลการคำนวณหาค่า LOD และ LOQ ของการทดลอง

Metal	Au <sup>3+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
	Excitation 310 nm	Excitation 370 nm	Excitation 310 nm	Excitation 370 nm
Linear equation	$y = -4547.5x + 883.63$ $R^2 = 0.9889$	$y = -2567.9x + 492.65$ $R^2 = 0.9931$	$y = -213.73x + 981.98$ $R^2 = 0.9735$	$y = 146.76x + 241.8$ $R^2 = 0.9795$
Slope	4547.5	2567.9	213.73	146.76
LOD (mM)	0.029	0.052	0.622	0.906
LOQ (mM)	0.097	0.173	2.074	3.020

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสังเคราะห์โบรอนกราฟีนควอนตัมดอท ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ทำปฏิกิริยาแบบล่างขึ้นบนโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 3-aminophenylboronic acid สารละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นสีแดงเลือดหมูอ่อน และให้แสงสีเขียวภายใต้ความยาวคลื่นช่วงอัลตราไวโอเล็ต 365 nm เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่ามีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 12.5 nm และจากการวิเคราะห์ด้วย Fluorescence spectrophotometer ฟลูออเรสเซนซ์สูงสุดที่ความยาวคลื่น 375 และ 421 nm เมื่อให้พลังงานกระตุ้นที่ 310 nm และ 370 nm ตามลำดับ และจากการศึกษาหาความจำเพาะเจาะจงต่อสารละลายโลหะ 10 ชนิด และน้ำตาล 4 ชนิด พบว่ามีความจำเพาะเจาะจงกระตุ้นพลังงานที่ความยาวคลื่น 310 และ 370 nm กล่าวคือ  $Au^{3+}$  ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลงทั้งคู่ ส่วน  $Al^{3+}$  ให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ลดลงเมื่อกระตุ้นพลังงานที่ความยาวคลื่น 310 nm และจะเพิ่มขึ้น เมื่อกระตุ้นพลังงานที่ความยาวคลื่น 370 nm นอกจากนี้ ชีตจำกัดการตรวจวัด  $Au^{3+}$  และ  $Al^{3+}$  เท่ากับ 0.029 mM และ 0.622 mM ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์โบรอนกราฟีนควอนตัมดอทได้จริง และมีความจำเพาะเจาะจงในการวิเคราะห์  $Au^{3+}$  และ  $Al^{3+}$  ได้

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## เอกสารอ้างอิง

1. Du, Y.; Guo, S., Chemically doped fluorescent carbon and graphene quantum dots for bioimaging, sensor, catalytic and photoelectronic applications. *Nanoscale* **2016**, *8* (5), 2532-2543.
2. Ma, L.; Hart, A. H. C.; Ozden, S.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M., Spiers Memorial Lecture Advances of carbon nanomaterials. *Faraday Discussions* **2014**, *173* (0), 9-46.
3. Baptista, F. R.; Belhout, S. A.; Giordani, S.; Quinn, S. J., Recent developments in carbon nanomaterial sensors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (13), 4433-4453.
4. Li, L.; Wu, G.; Yang, G.; Peng, J.; Zhao, J.; Zhu, J.-J., Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale* **2013**, *5* (10), 4015-4039.
5. Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, M., Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Advanced Materials* **2010**, *22* (6), 734-738.
6. Dong, Y.; Shao, J.; Chen, C.; Li, H.; Wang, R.; Chi, Y.; Lin, X.; Chen, G., Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon* **2012**, *50* (12), 4738-4743.
7. Qu, Z.-b.; Zhou, X.; Gu, L.; Lan, R.; Sun, D.; Yu, D.; Shi, G., Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate. *Chemical Communications* **2013**, *49* (84), 9830-9832.
8. Zhang, L.; Zhang, Z.-Y.; Liang, R.-P.; Li, Y.-H.; Qiu, J.-D., Boron-Doped Graphene Quantum Dots for Selective Glucose Sensing Based on the “Abnormal” Aggregation-Induced Photoluminescence Enhancement. *Analytical Chemistry* **2014**, *86* (9), 4423-4430.
9. Shen, P.; Xia, Y., Synthesis-Modification Integration: One-Step Fabrication of Boronic Acid Functionalized Carbon Dots for Fluorescent Blood Sugar Sensing. *Analytical Chemistry* **2014**, *86* (11), 5323-5329.

10. Ju, J.; Chen, W., Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *58*, 219-225.
11. Li, S.; Li, Y.; Cao, J.; Zhu, J.; Fan, L.; Li, X., Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots as a Novel Fluorescent Probe for Highly Selective and Sensitive Detection of Fe<sup>3+</sup>. *Analytical Chemistry* **2014**, *86* (20), 10201-10207.
12. Fan, Z.; Li, Y.; Li, X.; Fan, L.; Zhou, S.; Fang, D.; Yang, S., Surrounding media sensitive photoluminescence of boron-doped graphene quantum dots for highly fluorescent dyed crystals, chemical sensing and bioimaging. *Carbon* **2014**, *70*, 149-156.
13. Zeng, S.; Baillargeat, D.; Ho, H.-P.; Yong, K.-T., Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (10), 3426-3452.
14. Reimann, S. M.; Manninen, M. *Reviews of Modern Physics*, **2002**, *74*(4), 1283.
15. Bawendi, M. C.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Annual Review of Physical Chemistry*, **1990**, *41*, 477.
16. Wang, J., Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst* **2005**, *130* (4), 421-426.
17. Zheng, X. T.; Ananthanarayanan, A.; Luo, K. Q.; Chen, P., Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small* **2015**, *11* (14), 1620-1636.
18. เอกสาร เรื่อง “นาโนเทคโนโลยีเบื้องต้น” และ “ความเป็นสหวิทยาการของนาโนเทคโนโลยี” โดย ดร. ณัฐพันธุ์ ศุภกา ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สวทช.
19. Slatineanu, T., Quantum Dots. *European Pupils Magazine* **2014**, p 12.
20. Minghan, X.; Zhaohui, L.; Xingzhong, Z.; Nantao, H.; Hao, W.; Zhi, Y.; Yafei, Z., Hydrothermal/Solvothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots and Their Biological Applications. *Nano Biomedicine & Engineering* **2013**, *5* (2), 65-71.
21. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education* **2011**, *88* (6), 731-738.

22. Visser, A. J. W. G.; Rolinski, O. J., BASIC PHOTOPHYSICS 24 ed.; Laboratory of Biochemistry, Microspectroscopy Centre, Wageningen University, The Netherlands, 2014.
23. Brus, L. E., Chemistry and physics of semiconductor nanocrystals. *Columbia University* **2007**.
24. Lin, L.; Rong, M.; Luo, F.; Chen, D.; Wang, Y.; Chen, X., Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2014**, *54*, 83-102.
25. Jameson, D.M., *Introduction to Fluorescence*, CRC Press, 2014.
26. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., Springer, New York, 2006.



## ประวัติผู้วิจัย

นายพันธุศิลป์ อังคสุโข เกิดเมื่อวันที่ 27 เมษายน พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนกุหลาบวิทยา จังหวัดกรุงเทพมหานคร ปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาระดับปริญญาตรี บ้านเลขที่ 32 รัชดาภิเษก 16 ถนน รัชดาภิเษก แขวง วัดท่าพระ เขต บางกอกใหญ่ จังหวัด กรุงเทพมหานคร 10600

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย