

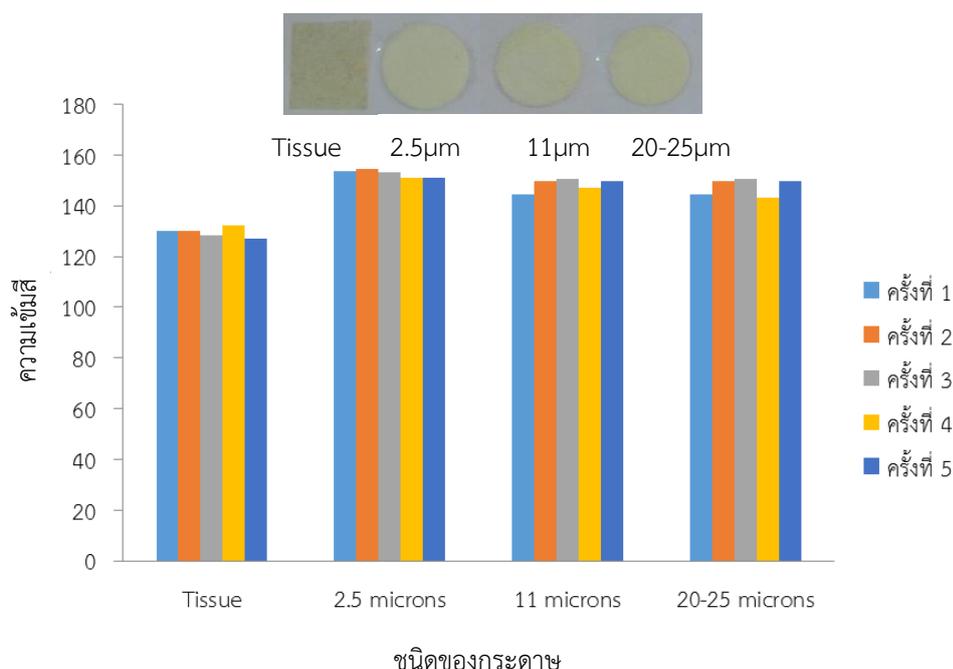
4.2 การตรวจวัดทางสีของปรอท (II) ไอออนแบบง่ายและรวดเร็วโดยอาศัยการติดตามการลดลงของอนุภาคเงินนาโน (AgNPs) ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้อุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD) โดยใช้เทคนิคการพิมพ์ (printing technique)

4.2.1 การศึกษาชนิดของกระดาษที่ใช้สร้างอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD)

จากการการสร้างอุปกรณ์ตรวจวัดทางสีของปรอท (II) ไอออนแบบง่ายและรวดเร็วโดยอาศัยการติดตามการลดลงของอนุภาคเงินนาโน (AgNPs) ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD) ตามการทดลองที่ 3.3.4 ปัจจัยที่ใช้ประกอบการเลือกคือขนาดรูพรุนของกระดาษที่เหมาะสม โดยในงานวิจัยนี้ทดลองใช้กระดาษ 4 ชนิดที่มีขนาดรูพรุนไม่เท่ากัน คือ กระดาษทิชชู กระดาษกรองเบอร์ 1 (11 μ m) กระดาษกรองเบอร์ 4 (20-25 μ m) และ กระดาษกรองเบอร์ 5 (2.5 μ m) แขนในสารละลาย AgNPs แล้วทิ้งให้แห้ง จากนั้นนำไปจัดวางและถ่ายภาพในกล่องควบคุมแสง แล้วนำไฟล์ภาพไปอ่านค่าสีด้วยโปรแกรม ImageJ

ความเข้มสี (color intensity) ที่อ่านได้จากโปรแกรม ImageJ* มีค่าสูง (เข้าใกล้ 255) แสดงว่าบริเวณที่อ่านค่าสีมีลักษณะเข้าใกล้สีขาว (ค่าความเข้มสี สูงขึ้น) ในทางกลับกันหากค่าที่ได้จากการอ่านค่าความเข้มสีมีค่าต่ำ (เข้าใกล้ 0) แสดงว่าบริเวณที่อ่านค่าสีมีลักษณะเข้าใกล้สีดำ (ค่าความเข้มสี ต่ำลง)

*โดยรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับการอ่านค่าสีด้วยโปรแกรม ImageJ อธิบายในหัวข้อ 4.2.4

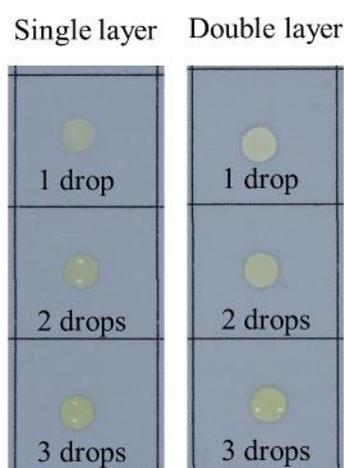


รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีกับกระดาษแต่ละชนิด

การสร้างระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษ (microfluidic paper-based analytical device, μ PAD) ควรประดิษฐ์มาจากกระดาษราคาถูก หาได้ง่าย เมื่อทำการเคลือบด้วย AgNPs ควรเริ่มตั้งแต่ที่ซึมเห็นได้ชัดเหมาะแก่การตรวจวัดทางสี ดังนั้นชนิดของกระดาษ (รูปพรุน) จึงมีความสำคัญในการศึกษาเพื่อประดิษฐ์ μ PAD ให้ได้ประสิทธิภาพดีสำหรับการตรวจวัดทางสีของปรอท (II) ไอออนแบบง่ายและรวดเร็วโดยอาศัยการติดตามการลดลงของอนุภาคเงินนาโน (AgNPs) ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว จากรูปที่ 4.14 ถึงแม้ว่ากระดาษที่ซุ่มจะมีสีของ AgNPs ที่ค่อนข้างเข้ม (ให้ค่าความเข้มสีต่ำที่สุด) แต่เนื่องจากมีความเสถียรต่ำคือเมื่อเคลือบ AgNPs ลงบน μ PAD ที่สร้างขึ้น μ PAD เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลทันทีตามรูปที่แสดงด้านบน รูปที่ 4.14 อาจเป็นเพราะกระดาษที่ซุ่มมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่มาก ($>11 \mu\text{m}$) AgNPs ที่เกาะอยู่บนเยื่อเซลลูโลส จึงมีโอกาสที่จะมารวมกันเอง ทำให้เกิดสีน้ำตาลซึ่งเป็นสีที่ไม่ต้องการ จึงเลือกพิจารณากระดาษกรองทั้ง 3 ชนิด คือ กระดาษกรองเบอร์ 5 ($2.5 \mu\text{m}$), กระดาษกรองเบอร์ 1 ($11 \mu\text{m}$) และกระดาษกรองเบอร์ 4 ($20-25 \mu\text{m}$) ซึ่งมีสีที่ค่อนข้างจะใกล้เคียงกัน (ค่าความเข้มสีมีค่าใกล้เคียงกัน) หรือมีความไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงสามารถเลือกใช้ขนาดใดก็ได้โดยที่ความเสถียรของกระดาษทั้ง 3 ชนิด โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 เนื่องจากราคาถูกและหาซื้อได้ง่าย

4.2.2 การศึกษาหาปริมาณตัวอย่างที่เหมาะสมและความสูงสุดที่ใช้บนอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD)

ในการศึกษาหาปริมาณที่เหมาะสมของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเคลือบบนบริเวณตรวจวัดรูปวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตรของ μ PAD โดยพบว่า ความเข้มสีเริ่มต้นของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวนั้นไม่เพียงพอที่จะใช้ในการตรวจวัดทางสีด้วยตาเปล่า จึงต้องมีการเพิ่มความเข้มข้นของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวก่อนจะทำการตรวจวัดทางสี โดยการนำ μ PAD มาวางซ้อนกันและติดกาวให้เป็น 2 ชั้น (double layer) ก่อนที่จะเคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยจำนวนหยดที่เพิ่มขึ้นคือ 2 และ 3 หยด (1 หยด = $2 \mu\text{L}$) โดยขึ้นกับความสามารถในการดูดซับของกระดาษและความเข้มสีของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวบน μ PAD ดังแสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 แสดงการดูดซับของกระดาษที่เป็นบริเวณตรวจวัดของ μ PAD ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm

จากผลการทดลองพบว่า การเคลือบ double layer μ PAD ด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวจำนวน 3 หยดนั้นเกินความสามารถในการดูดซับของ double layer μ PAD จึงเลือกใช้ 2 หยด AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวสำหรับเคลือบ double layer μ PAD ซึ่งสอดคล้องกับการคำนวณหาความสามารถดูดซับน้ำบน double layer μ PAD

กระดาษกรองเบอร์ 1 (Whatman no.1) มีความหนา 0.18 mm นำมาทำเป็นบริเวณตรวจวัดรูปวงกลม เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm ดังนั้นปริมาตรของบริเวณตรวจวัดหาได้จาก

$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของรูปทรงกระบอก} &= \pi r^2 h \\ &= \pi \times (1.5)^2 \times 0.18 \\ &= 1.27 \text{ mm}^3 \\ &= 0.00127 \text{ cm}^3 \approx 1.27 \text{ }\mu\text{L} \end{aligned}$$

คำนวณหาระดับการบวมน้ำ (The degree of paper swelling) $Q_w = (W_1 - W_0)/W_0$ เมื่อ W_1 คือน้ำหนักสมมูลของกระดาษบวมหลังจากแช่น้ำมา 5 ชั่วโมง และ W_0 คือน้ำหนักของกระดาษแห้ง [59-61] จากการทดลอง 5 ซ้ำ ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงน้ำหนักของกระดาษก่อนและหลังผ่านการแช่น้ำเป็นเวลานาน 5 ชั่วโมง จากการทดลอง 5 ซ้ำ

ซ้ำที่	1	2	3	4	5	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
W_1 (g)	0.0042	0.0033	0.0039	0.0040	0.0041	0.0039	0.000354
W_0 (g)	0.0013	0.0015	0.0014	0.0016	0.0014	0.00144	0.000114

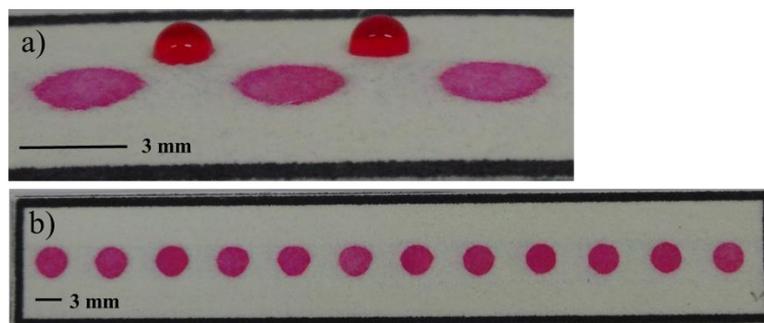
$$\text{ดังนั้น } Q_w = (0.0039 - 0.00144) / 0.00144 = 1.708$$

กระดาษบริเวณตรวจวัดชั้นเดียวสามารถดูดซับน้ำได้เท่ากับ $127 \times 1.208 = 2.17 \text{ }\mu\text{L}$ ดังนั้น double layer μ PAD สามารถดูดซับน้ำได้ $4.34 \text{ }\mu\text{L}$

4.2.3 การศึกษาการสร้างอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD) ด้วยเทคนิค AKD-inkjet printing

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิค AKD-inkjet printing ในการสร้างอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD) เนื่องจากเทคนิคนี้มีความละเอียดของช่องทางการไหลของของเหลวสูง นอกจากนี้ยังสามารถได้ครั้งละจำนวนมากๆ ด้วยต้นทุนต่ำในแง่ของเครื่องมือที่ใช้และสารที่ไม่ชอบน้ำ [46] อย่างไรก็ตาม ด้วยเทคนิคนี้จะไม่สามารถมองเห็นความแตกต่างของส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และส่วนที่

ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ด้วยตาเปล่าได้ จากการศึกษพบว่าส่วนที่ชอบน้ำรูปร่างกลมขนาด 3 มิลลิเมตรที่สร้างด้วยเทคนิคนี้ให้ความละเอียดที่สูง (3.10 ± 0.14 มิลลิเมตร) ดังแสดงในรูปที่ 4.16a, b และตารางที่ 4.10 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [46, 48-50]



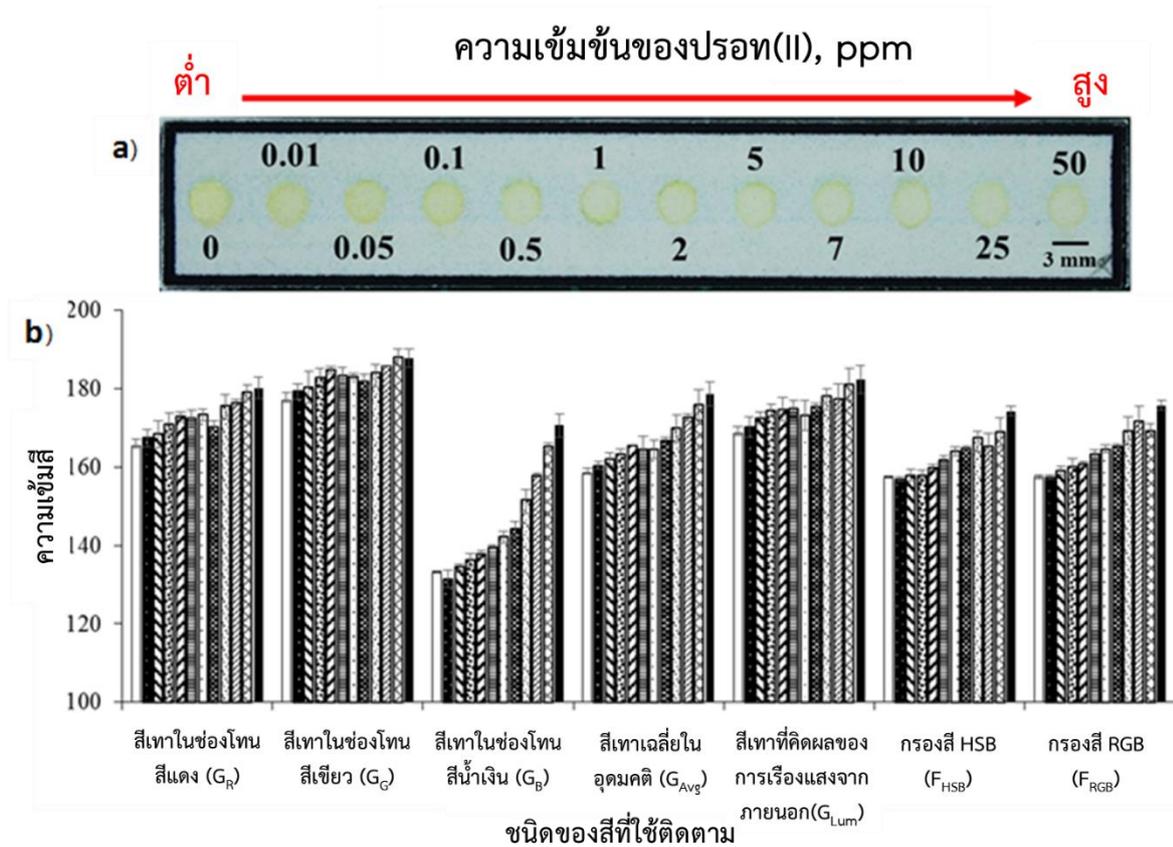
รูปที่ 4.16 แสดงการทดสอบความแตกต่างระหว่างส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ของ double layer PAD โดยใช้หมึกพิมพ์สี magenta เจือจาง 2 เท่า a) และแสดงความละเอียดของบริเวณที่ชอบน้ำ (hydrophilic) ในการทำซ้ำ 12 ชั่วโมง b)

ตารางที่ 4.10 แสดงความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางของ PAD ที่สร้างจากเทคนิค AKD-inkjet printing

ซ้ำที่	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	เฉลี่ย
เส้นผ่านศูนย์กลาง (ม.ม.)±ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	3.27	3.00	3.06	3.20	3.27	2.86	3.06	3.20	2.93	3.17	3.24	3.01	3.10±0.14

4.2.4 การศึกษาเทคนิคในการอ่านผลในข้อมูลเชิงปริมาณบนอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาคที่ประดิษฐ์มาจากกระดาษแบบสองชั้น (double layer microfluidic paper-based analytical device, double layer μ PAD) ด้วยโปรแกรม ImageJ และกลไกของปฏิกิริยาบนกระดาษ

ในการวิเคราะห์ปรอท(II) ด้วยเทคนิคการตรวจวัดทางสีบน double layer μ PAD ดังแสดงในรูปที่ 4.17a โดยการติดตามสีเหลืองของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวจะจางลงเมื่อความเข้มข้นของปรอท(II) เพิ่มขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มสีที่เปลี่ยนไป นอกจากนี้ยังแสดงผลแบบกราฟแท่งที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีแต่ละโหมดในโปรแกรม ImageJ กับความเข้มข้นของปรอท(II) ดังแสดงในรูปที่ 4.17b และตารางที่ 4.11 ซึ่งพบว่าค่าความเข้มของสีเทาในช่องโทนสีน้ำเงิน (gray intensity in blue channel; G_B) ให้ความไวตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปรอท(II) มากที่สุดโดยมีค่าความชันของกราฟ (slope) เท่ากับ 0.433 เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความเข้มสีแต่ละโหมดในโปรแกรม ImageJ ซึ่งในโปรแกรม ImageJ จะเป็นโปรแกรมที่อ่านค่าสีเทาจากการเปลี่ยนระบบสีแดงเขียวน้ำเงิน (RGB) ซึ่งสามารถใช้อธิบายการทดลองทั้งหมดนี้ [62-65] โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

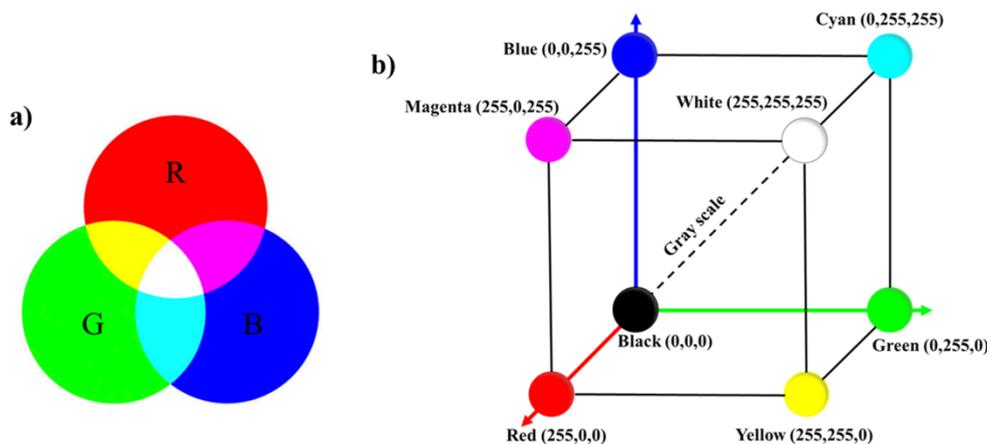


รูปที่ 4.17 แสดงภาพของ double layer μ PAD เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว 2 ครั้ง และทำปฏิกิริยากับปรอท(II) ที่ความเข้มข้น 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 7, 10, 25 และ 50 ppm ตามลำดับ a) ภาพที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสีชนิดต่างๆที่ติดตามกับความเข้มข้นของปรอท(II), ppm □ 0 ppm, ■ 0.01 ppm, ▨ 0.05 ppm, ▩ 0.1 ppm, ▪ 0.5 ppm, ▭ 1 ppm, ▮ 2 ppm, ▯ 5 ppm, ▰ 7 ppm, ▱ 10 ppm, ▲ 25 ppm และ △ 50 ppm ตามลำดับ b)

ตารางที่ 4.11 แสดงข้อมูลการวิเคราะห์ทางสีชนิดต่างๆ ที่ติดตามความเข้มข้นของปรอท(II) ด้วยโปรแกรม ImageJ

ชนิดของสีที่ใช้ติดตาม	ค่าความเข้มสีเมื่อความเข้มข้นของปรอท(II) เพิ่มขึ้น (ppm)												สมการเส้นตรง	r ²
	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1	2	5	7	10	25	50		
สีเทาในช่องโทนสีแดง (G _R)	167.51	168.66	171.19	173.61	173.93	173.90	173.13	171.84	177.80	177.31	181.15	183.32	y = 0.161x + 0.812	0.917
สีเทาในช่องโทนสีเขียว (G _G)	179.21	180.71	183.42	185.33	185.81	185.61	183.96	182.38	186.16	185.86	190.53	190.36	y = 0.082x + 0.805	0.970
สีเทาในช่องโทนสีน้ำเงิน (G _B)	132.91	132.66	134.10	135.58	137.24	140.02	143.89	143.46	153.37	158.07	166.30	172.25	y = 0.424x + 0.810	0.986
สีเทาเฉลี่ยในอุดมคติ (G _{Avg})	159.85	160.59	162.88	164.76	165.61	166.47	166.80	165.76	172.40	173.65	179.28	182.06	y = 0.205x + 0.838	0.852
สีเทาที่คิดผลของการเรืองแสงจากภายนอก (G _{Lum})	170.51	171.73	174.19	176.18	176.76	176.96	176.20	174.83	179.87	180.06	184.84	186.22	y = 0.172x + 0.783	0.866
กรองสี HSB (F _{HSB})	157.66	157.49	159.54	159.33	160.44	163.15	164.38	165.06	169.36	169.15	171.78	176.45	y = 0.376x + 0.648	0.979
กรองสี RGB (F _{RGB})	157.48	157.45	158.99	160.02	160.80	163.18	164.61	165.27	169.26	171.58	169.27	175.67	y = 0.306x + 0.729	0.950

ตามทฤษฎีแสงสี แสงสีที่มองเห็นในระบบ RGB จะประกอบไปด้วยแม่แสงสามสีคือ แดง (R) เขียว (G) และน้ำเงิน (B) ดังแสดงในรูปที่ 4.18a โดยการรวมกันของแม่แสงสีจะทำให้ได้สีใหม่เกิดขึ้นตามอัตราส่วนของ RGB การนำระบบ RGB ไปใช้ในภาพดิจิทัลอนาล็อก 8 บิต ซึ่งแบ่งค่าความเข้มสีได้ 256 ระดับที่แตกต่างกัน (0-255) แต่ละสีของ 1 พิกเซลในภาพดิจิทัลแสดงค่าความเข้มสีของแม่แสงสีในรูปของ (R, G, B) ด้วยโปรแกรมประมวลผลภาพดังแสดงในรูปที่ 4.18b ค่า (R, G, B) ของแสงสีขาว และแสงสีดำ มีค่า(255, 255, 255) และ (0, 0, 0) ตามลำดับ ความเข้มสีรวม (V) สามารถคำนวณได้จากสมการ $R + 255G + 255^2B$ [62, 66] ระบบสีเทา (Grayscale) เป็นระบบสองสีคือ ขาว และดำ ซึ่งเปรียบเทียบเหมือนการดูภาพผ่านฟิลเตอร์สีขาว (255, 255, 255) โดย RGB แต่ละค่าจะถูกปรับให้มาอยู่ในแนวแกนของระบบสีเทาดังกล่าวโดยทำให้ทุกค่ามีค่าเท่ากัน ($R = G = B$) ซึ่งในระบบสีเทาในภาพดิจิทัลอนาล็อก 8 บิตก็แบ่งค่าความเข้มสีเป็น 256 ระดับ (0-255) เช่นเดียวกันกับระบบ RGB ค่าสีเทาเฉลี่ยในอุดมคติ (ideal average grayscale) สามารถคำนวณได้จาก $(R + G + B)/3$ แต่อย่างไรก็ตามค่าสีเทาที่ได้น่าจะไม่ใช่ว่าที่ถูกต้อง เนื่องจากความสว่างของแสง และการรับรู้ของมนุษย์ต่อแสงสี แต่ละสีมีความแตกต่างกัน โดยการรับรู้ต่อแสงสีแดง และเขียวของมนุษย์จะสว่างมากกว่าแสงสีน้ำเงิน จึงต้องมีการนำค่าสัมประสิทธิ์ความสว่างของแสงแต่ละสีมาใช้ในการคำนวณเพื่อเปลี่ยนค่าสีจากระบบ RGB ให้เป็นระบบสีเทาที่คิดผลของการเรืองแสงจากภายนอก (grayscale with luminosity) ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก $0.299R + 0.587G + 0.144B$ นอกจากนี้ค่าสีในระบบ RGB ทุกค่าจะต้องมีการปรับให้เป็นระบบสีเทาของแต่ละโทนสีก่อนจะนำมาคำนวณในระบบสีเทาเฉลี่ยในอุดมคติ และสีเทาที่คิดผลของการเรืองแสงจากภายนอก [63]

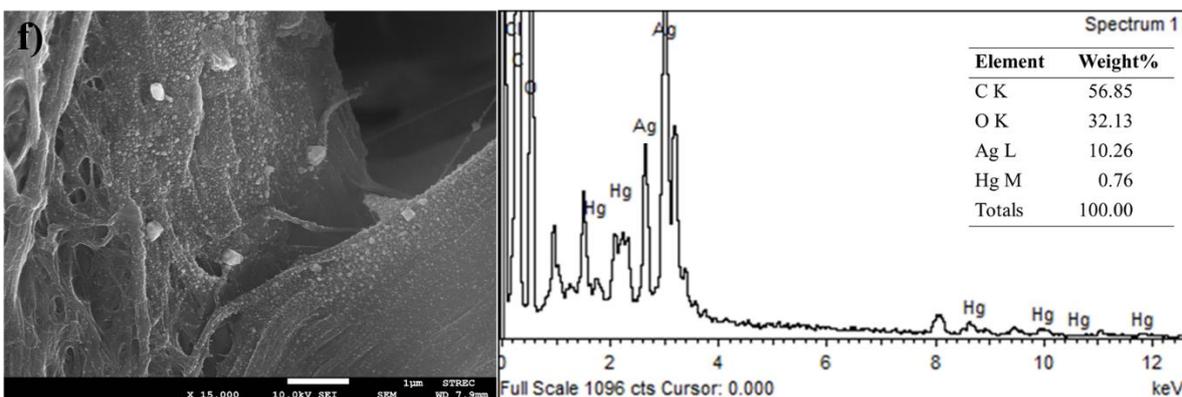
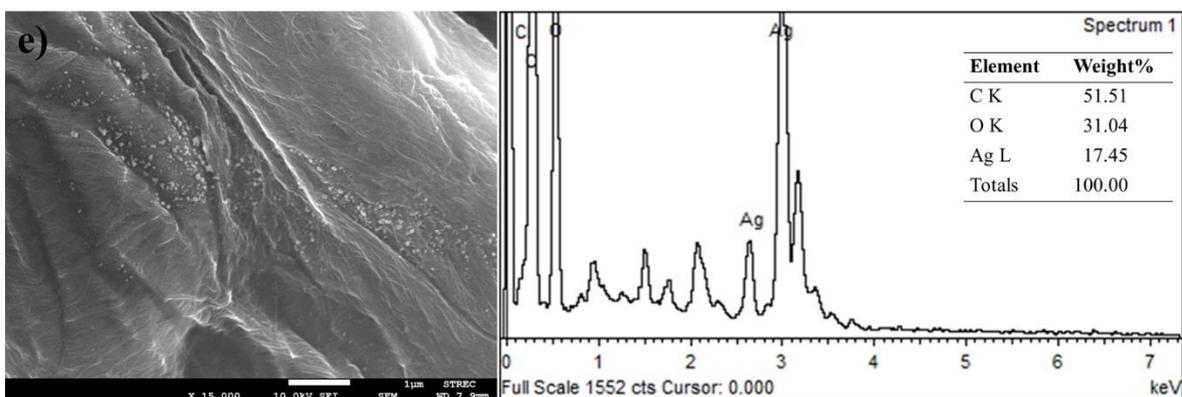
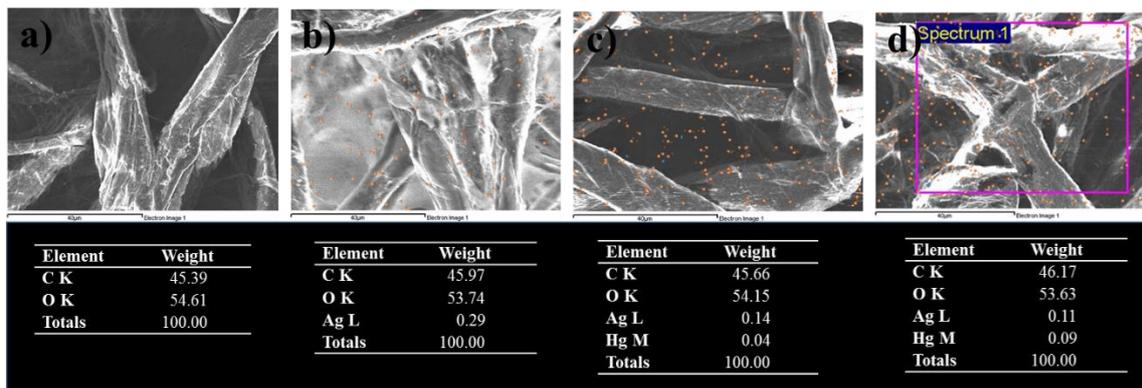


รูปที่ 4.18 แสดงแบบจำลองสีในระบบ RGB a) แสดงการรวมกันของแม่แสงสีทำให้เกิดแสงสีใหม่โดยขึ้นกับอัตราส่วนของ RGB b)

ในการตรวจวัดทางสี ค่าความเข้มสีของบริเวณตรวจวัดจะถูกวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมประมวลผลภาพพบว่าระบบสีเทาเหมาะสมที่จะใช้ในการตรวจวัดทางสีบน μPAD โดยเฉพาะในการตรวจวัดทางสีของปฏิกิริยาที่เป็นเฉดสีเดียว โดยไม่มีการรบกวนจากแสงสีอื่น แต่อย่างไรก็ตามในการตรวจวัดทางสีในปฏิกิริยาที่ให้สีหลากหลายอาจใช้ระบบสีอื่นๆ ที่ให้สัญญาณตอบสนองไว และมีความจำเพาะมากที่สุด โปรแกรมประมวลผลภาพ ImageJ เป็นการวิเคราะห์ค่าสีในระบบสีเทาที่อาศัยพื้นฐานสีในระบบ RGB ถูกนำมาประยุกต์ใช้วิเคราะห์แสงสีของบริเวณตรวจวัดผ่านระบบสีเทา โดยความเข้มสีทุกชนิดจะอยู่ในระบบสีเทาในช่องโทนสีที่แตกต่างกัน

คือ แดง (G_R) เขียว (G_G) และ น้ำเงิน (G_B) ซึ่งในโปรแกรม ImageJ จะทำการเปลี่ยนภาพทั้งหมดให้อยู่ในระบบสีเทา ก่อนจะทำการวิเคราะห์ทางสี [65] ดังแสดงในรูปที่ 4.18b โดยค่าสีที่ได้จากแต่ละช่องแสงสี RGB นั้นเป็นสีผสมเชิงลบ (subtractive color) เป็นสีที่ถูกดูดกลืนตามความยาวคลื่นแสง เช่น แสงสีน้ำเงิน เขียว และ แดง จะมีช่วงความยาวคลื่น 400-500, 500-580 และ 580-700 nm ตามลำดับ ซึ่งส่งผลต่อการมองเห็นซึ่งตรงกันข้ามกับการรับรู้แสงสีของมนุษย์ [47,66-73] ดังนั้นการที่สีเหลืองของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวมีสีเหลืองจางลงเมื่อความเข้มข้นของปรอท(II) เพิ่มขึ้นแสดงว่าสะท้อนแสงสีแดงและเขียวออกมา และดูดกลืนแสงสีน้ำเงินไว้ ดังแสดงในรูปที่ 4.17b และตารางที่ 4.11 โดยความสัมพันธ์ระหว่าง subtractive color และความยาวคลื่นที่จำเพาะในการดูดกลืนแสงนี้สอดคล้องกับที่มีรายงานวิจัยก่อนหน้านี้ [47, 67-68] นอกจากนี้แสงสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 nm แสดงการตอบสนองที่ไว และมีความจำเพาะที่ดีต่อปฏิกิริยาการตรวจวัดที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้ [32-34, 74] นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้พบว่าการวิเคราะห์ปรอท(II) ที่ทำปฏิกิริยากับ AgNPs ด้วยเทคนิคการตรวจวัดทางสีบน double layer μ PAD โดยการติดตามสีของ AgNPs ซึ่งเป็น subtractive color ให้ผลสอดคล้องกับการศึกษาก่อนหน้านี้ [18] ดังแสดงในรูปที่ 3.4

นอกจากนี้ในการตรวจวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ด้วยเทคนิค mapping แสดงการกระจายตัวของธาตุต่างๆที่อยู่พื้นผิวบน μ PAD ในระดับความหนา 10 μ m จากการศึกษาแสดงให้เห็นถึงธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ μ PAD และ μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.19a และ b ตามลำดับ จากนั้นเมื่อมีการเติมสารละลายปรอท(II) ที่มีความเข้มข้น 5 และ 7 ppm บน μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.19c และ d ตามลำดับ โดยธาตุเงิน (%w/w) จะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของปรอท(II) เพิ่มขึ้นจาก 5 ppm เป็น 7 ppm ซึ่งสอดคล้องกับสีเหลืองที่ซีดจางลงของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวเมื่อทำปฏิกิริยากับปรอท(II) ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น [18, 23, 32-34, 37, 74] กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวเมื่อมีและไม่มีปรอท(II) บน double layer μ PAD แสดงผลด้วย FESEM-EDS ดังแสดงในรูปที่ 4.19e-f โดย AgNPs ถูกออกซิไดส์ด้วยปรอท(II) ทำให้ AgNPs เกิดการสลายตัวโดยมีขนาดอนุภาคเล็กลง ในขณะที่เดียวกันปรอท(II) เกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นธาตุปรอทและถูกดูดซับบนพื้นผิวของ AgNPs ไปพร้อมๆกัน เกิดเป็นปรอทอะมัลกัม (Hg-Ag) [74] ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM ของงานวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งใช้อุณหภูมิเงินนาโนชนิดถาด (AgNPLs) ในการวิเคราะห์ปรอท(II) บน μ PAD [18] และยังสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของตัวเองในระบบสารละลาย [74]



รูปที่ 4.19 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์ด้วย SEM-EDS ด้วยเทคนิค mapping แสดงการกระจายตัวของธาตุต่างที่อยู่บน μ PAD ในระดับความหนา 10 μ m จากการศึกษานี้แสดงให้เห็นถึงธาตุที่เป็นองค์ประกอบของ μ PAD a) และ μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงผิวหน้า b) ตามลำดับ จากนั้นเมื่อมีการเติมสารละลายปรอท(II) ที่มีความเข้มข้น 5 ppm c) และ 7 ppm d) บน μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงผิวหน้า โดยการเติมปรอท(II) ลงบน μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงผิวหน้า นอกจากนี้กลไกแสดงด้วยเทคนิค FESEM-EDS ในกรณีเมื่อไม่มีปรอท(II) e) และมีปรอท(II) f) บน double layer μ PAD

4.2.5 การศึกษาผลของขนาดของและจำนวนของอนุภาคเงินนาโน (AgNPs) ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่จำเพาะต่อการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II)

ในการศึกษานี้ได้ศึกษาผลของขนาดของและจำนวนของอนุภาคเงินนาโน (AgNPs) ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่จำเพาะต่อการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) โดยใช้ AgNPs ทรงกลมที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทางการค้าขนาด 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.20a โดยนำมาเปรียบเทียบกับ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ดังแสดงในรูปที่ 4.20b กราฟมาตรฐาน (พล็อตระหว่าง $\text{Log}(G_B - G_{B0})$) กับความเข้มข้นของปรอท(II), ppm) ที่สร้างปฏิกริยาระหว่าง AgNPs แต่ละขนาดกับปรอท(II) ที่ความเข้มข้นต่างๆ บน double layer μPAD เมื่อ G_B และ G_{B0} คือ ค่าความเข้มสีเทาในช่องแสงสีน้ำเงินของบริเวณตรวจวัดบน double layer μPAD เมื่อมี และไม่มีปรอท(II) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.20c โดยสามารถสังเกตเห็นการสเลียงของสารละลาย AgNPs ทรงกลมที่ไม่ปรับปรุงพื้นผิวทางการค้าชัดเจนได้อย่างชัดเจนเมื่อมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.20a ในขณะที่ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์เองจะมีสีเหลืองที่เข้มกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.20b ในการวิเคราะห์ทางสี ($\text{Log}(G_B - G_{B0})$) แสดงให้เห็นว่า AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทุกขนาดสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) ได้ โดยจะเห็นได้จากค่า r^2 ของกราฟมาตรฐานแต่ละเส้นที่อยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.20c อย่างไรก็ตาม ความไวสำหรับการตรวจวัดของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวให้ผลแตกต่างกันไปตามขนาดของอนุภาค เมื่อนำ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทุกขนาดมาเปรียบเทียบกันโดยการให้ความเข้มข้นเท่ากับ 0.048 mg/mL ซึ่งเป็นความเข้มข้นของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์เอง โดยใช้การคำนวณ [52] ดังนี้

- จำนวนอะตอม

ตัวอย่างเช่น,ขนาดอะตอมของ Ag ที่ได้จากการสังเคราะห์มีค่าเท่ากับ 8.3 ± 1.4 nm (มีค่าประมาณ 9 nm) สมมติว่า Ag แต่ละอะตอมบรรจุในกล่องลูกบาศก์ที่มีความยาวแต่ละด้านเท่ากับ 0.3 nm (ปริมาตรของทรงกลม = $4/3\pi r^3$)

-รัศมีของ AgNPs = 4.5 nm

-เส้นผ่านศูนย์กลางอะตอมของ Ag = 0.288 nm ≈ 0.3 nm

-ปริมาตรอะตอมของ Ag = (เส้นผ่านศูนย์กลางอะตอมของ Ag) 3 = 0.027 nm 3
 ≈ 0.03 nm 3

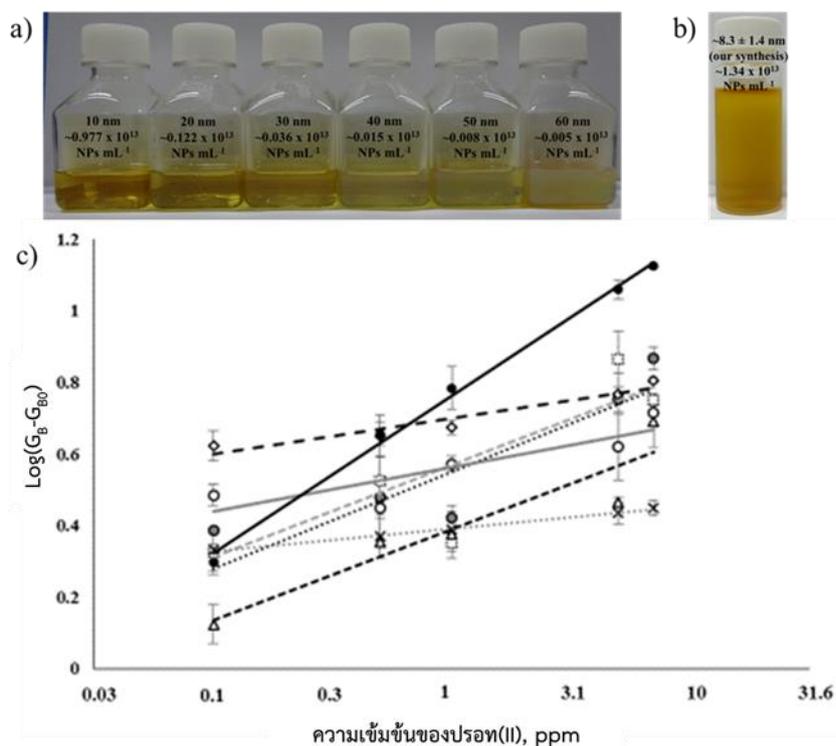
ดังนั้น จำนวนอะตอม = $(4/3\pi r^3)$ nm 3 / (ปริมาตรอะตอมของ Ag) nm 3
 $= 4/3\pi(4.5)^3$ nm 3 / 0.03 nm 3
 $\approx 12,723$ อะตอม

- จำนวน AgNPs/mL

ตัวอย่างเช่น สมมติว่า Ag(I) ทั้งหมดถูกรีดิวส์เป็น AgNPs ขนาด 9 nm ซึ่งจะทำให้มีความเข้มข้นโดยมวลเท่ากับ 0.048 mg/mL (AgNPs 1.25 mM ในปริมาตรสุดท้าย 22 mL)

$$\begin{aligned} \text{จำนวนของ AgNPs} &= \frac{\text{ความเข้มข้นเป็นโมลของ Ag}^+}{1\text{L}} \times 0.005\text{ L} \times \frac{6.0 \times 10^{23}\text{ Ag}^+}{1\text{ โมล Ag}^+} \times \frac{1\text{ Ag}^0}{1\text{ Ag}^+} \times \frac{1\text{ AgNPs}}{\text{จำนวนอะตอม}} \\ &= \frac{0.00125\text{ Ag}^+}{1\text{L}} \times 0.005\text{ L} \times \frac{6.0 \times 10^{23}\text{ Ag}^+}{1\text{ โมล Ag}^+} \times \frac{1\text{ Ag}^0}{1\text{ Ag}^+} \times \frac{1\text{ AgNPs}}{12,723\text{ อะตอม}} \\ &= 2.95 \times 10^{14}\text{ NPs}/22\text{mL} \\ &= 1.34 \times 10^{13}\text{ NPs/mL} \end{aligned}$$

หมายเหตุ; แต่ละขนาดใช้วิธีคำนวณเดียวกันนี้



รูปที่ 4.20 แสดง AgNPs ทรงกลมที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทางการค้าขนาด 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 nm **a)** และ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงผิวหน้าที่สังเคราะห์เอง **b)** กราฟมาตรฐาน ที่พล็อตระหว่าง Log(G_B - G_{B0}) กับความเข้มข้นของปรอท(II), ppm(0.1-7 ppm) แถบค่าความคลาดเคลื่อนขนาดเล็กแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลอง 3 ซ้ำ เมื่อ ● 8.3 ± 1.4 nm, ■ 10 nm, ▲ 20 nm, ● 30 nm, ○ 40 nm, ◇ 50 nm และ × 60 nm ตามลำดับ **c)**

การพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาค
สำหรับการตรวจวัดสารปรอทที่อยู่ในแหล่งน้ำ

ตารางที่ 4.12 ตารางแสดงการเปรียบเทียบเอกลักษณ์ของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงผิวหน้ากับที่สังเคราะห์เองกับทางการค้าขนาดต่างๆ เมื่อกำหนดความเข้มข้นเท่ากับ 0.048 mg/mL

เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)	ความยาวคลื่นของเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (nm)	จำนวนอะตอม* ($\times 10^3$)	จำนวนอนุภาค AgNPs/ mL* ($\times 10^{13}$)	สมการเส้นตรง	r^2
8.3 ± 1.4^a	390-400	~13	~1.341	$y = 0.441x + 0.763$	$r^2 = 0.996$
10^b	390-405	~17	~0.977	$y = 0.272x + 0.550$	$r^2 = 0.734$
20^b	390-410	~140	~0.122	$y = 0.255x + 0.389$	$r^2 = 0.880$
30^b	400-410	~471	~0.036	$y = 0.259x + 0.569$	$r^2 = 0.818$
40^b	405-425	~1,117	~0.015	$y = 0.123x + 0.563$	$r^2 = 0.752$
50^b	410-430	~2,182	~0.008	$y = 0.100x + 0.699$	$r^2 = 0.920$
60^b	425-450	~3,770	~0.005	$y = 0.063x + 0.391$	$r^2 = 0.997$

* ได้จากการคำนวณดังแสดงด้านบน

^a คือ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์เอง

^b คือ AgNPs ทรงกลมที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทางการค้า (ปรับให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.048 mg/mL)

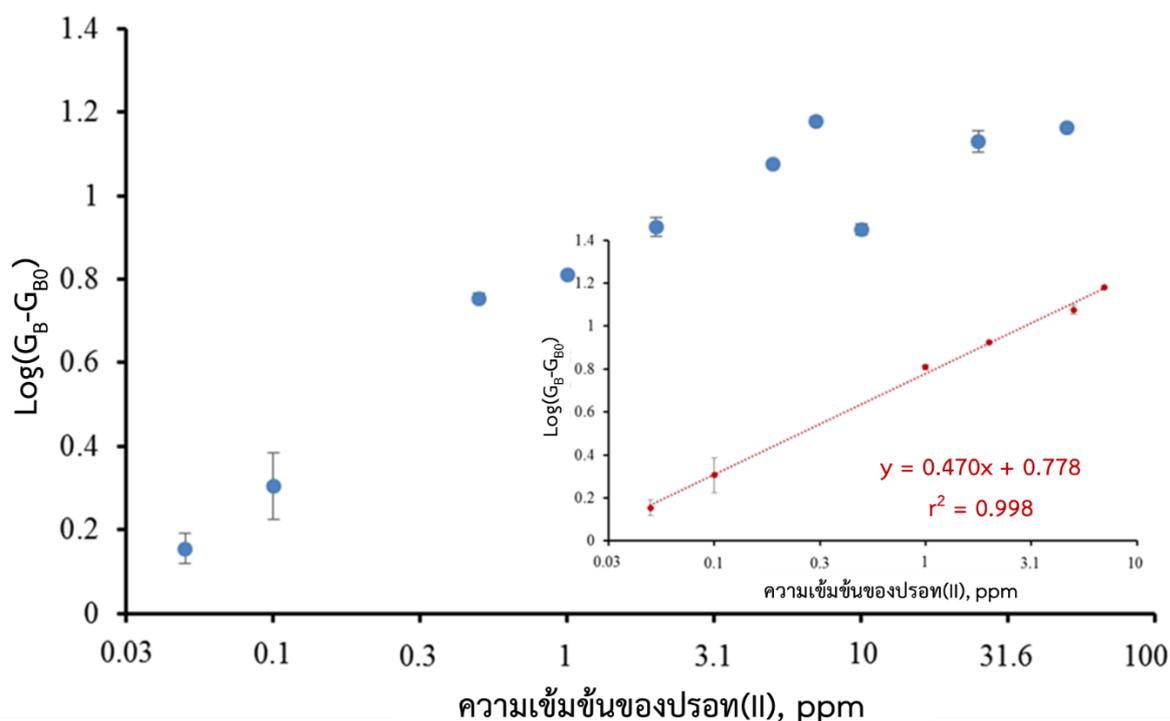
ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงความไวสำหรับการตรวจวัดหาปริมาณปรอท(II) ที่ดีมาก โดยจะเห็นได้จากความชันของกราฟมาตรฐานที่มีค่ามาก ดังแสดงในตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.20c ซึ่งสรุปได้ว่า AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์เองในงานวิจัยนี้มีขนาดเล็ก (8.3 ± 1.4 นาโนเมตร) และมีความเข้มข้นประมาณ 1.34×10^{13} อนุภาค AgNPs/mL มีความไวสำหรับการตรวจวัดมากกว่า AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทางการค้า ดังแสดงในตารางที่ 4.12 โดยจากการคำนวณจำนวนอนุภาค AgNPs/mL พบว่าจำนวนอนุภาค AgNPs ที่สังเคราะห์ได้จะแปรผกผันกับขนาดของ AgNPs AgNPs ที่มีขนาดเล็กจะมีความไวสำหรับการตรวจวัดที่ดีกว่าขนาดใหญ่ คาดว่าเนื่องจากการที่มี จำนวนอนุภาค AgNPs/mL มากแสดงว่ามีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยากับปรอท(II) มาก นอกจากนี้ การที่อนุภาคนาโนมีลักษณะเป็นทรงกลมยิ่งทำให้มีพื้นที่ผิวหน้ามากกว่ารูปทรงอื่นๆ ที่ปริมาตรเท่ากัน ซึ่งช่วยเพิ่มความไวสำหรับการตรวจวัดนี้

4.2.6 การศึกษาความสามารถในการวิเคราะห์และความใช้ได้ของวิธีที่พัฒนาขึ้น

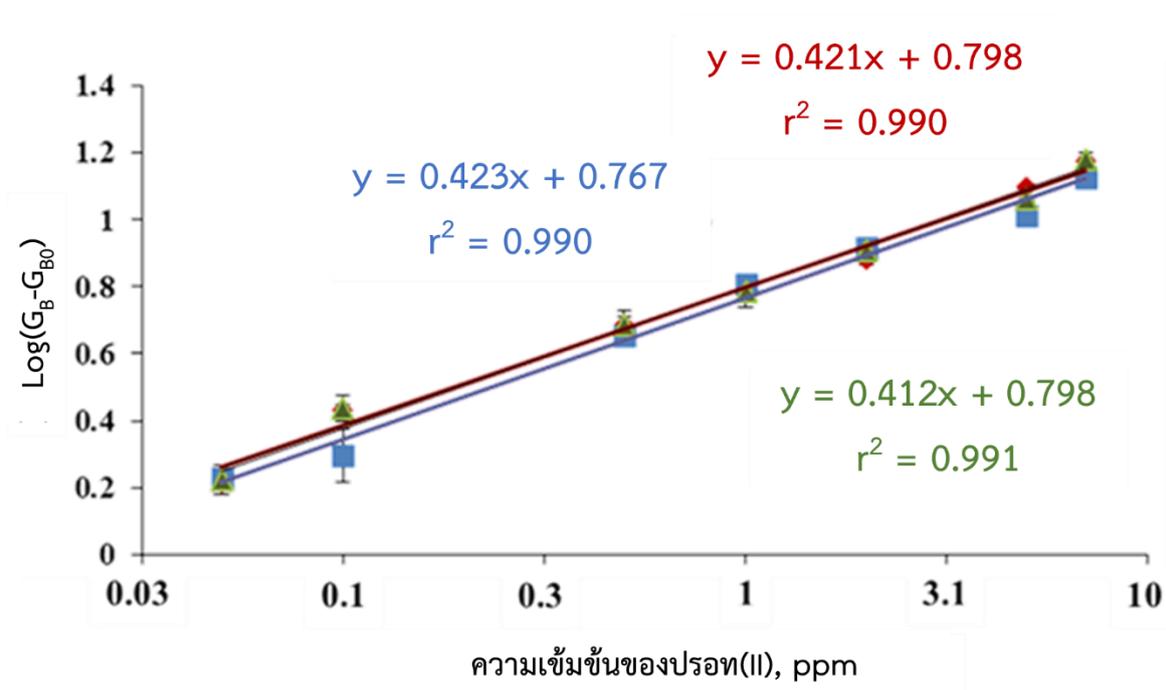
4.2.6.1 ช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range), ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (Limit of detection; LOD) และความแม่นยำของการตรวจวัด (%RSD)

ทำการศึกษาโดยการเติมปรอท(II) ช่วงความเข้มข้น 0.01-50 ppm ลงบนบริเวณตรวจวัดของ double layer μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงผิวหน้าไว้แล้ว และอ่านค่าสีในระบบสีเทาในช่องโทนสีน้ำเงินเมื่อนำมาสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ซึ่งพล็อตระหว่าง $\text{Log}(G_B - G_{B0})$ กับความเข้มข้นของปรอท(II) ดังแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าให้ช่วงความเป็นเส้นตรงที่ดีในช่วง 0.05-7 ppm ($r^2 = 0.998$) เมื่อ G_B และ G_{B0} คือ ค่าความเข้มสีเทาในช่องโทนสีน้ำเงินของบริเวณตรวจวัดบน double layer μ PAD เมื่อมีและไม่มีปรอท(II) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (รูปเล็ก) ขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) หาได้จากการคำนวณสามเท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ blank จากการทำการทดลอง 10 ซ้ำ

ต่อค่าความชันของกราฟมาตรฐาน ($3SD_{\text{blank}}/\text{slope}$) มีค่าเท่ากับ 0.001 ppm มีความแม่นยำของการตรวจวัดสูง (%RSD) อยู่ในช่วงร้อยละ 1.1-4.1 จากการทดลอง 3 ซ้ำ ของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่สังเคราะห์ต่างกัน 3 ครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.13 โดยวิธีการตรวจวัดที่เสนอนี้ให้ค่า LOD ที่ต่ำเพียงพอสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) ในตัวอย่างน้ำ และเทียบเท่ากับค่ามาตรฐานสูงสุดที่ยอมรับได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.14 และให้ความง่ายในการวิเคราะห์อีกทั้งประสิทธิภาพที่ดีเทียบเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่รายงานก่อนหน้านี้ [18, 51] ดังแสดงในตารางที่ 4.15



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}(G_B - G_{B0})$ กับความเข้มข้นของปรอท(II) ในช่วง 0.05-50 ppm (รูปเล็ก) แสดงกราฟมาตรฐาน (0.05-7 ppm) เมื่อพล็อตระหว่าง $\text{Log}(G_B - G_{B0})$ กับความเข้มข้นของปรอท(II), ppm แถบค่าความคลาดเคลื่อนขนาดเล็กแสดงส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลอง 3 ซ้ำ



รูปที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}(G_B - G_{B0})$ กับความเข้มข้นของปรอท(II) ในช่วง 0.05-7 ppm ความชันของกราฟทั้งสามเส้นจากการสังเคราะห์ที่ต่างกันสามครั้งมีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นความแม่นยำที่ดีของวิธีการตรวจวัด

ตารางที่ 4.13 แสดงความแม่นยำ (%RSD) ของกราฟมาตรฐานของเทคนิคที่พัฒนาขึ้นในการทดลอง 3 ซ้ำ จากการสังเคราะห์ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่ต่างกัน 3 ครั้ง

ครั้งที่ทำการสังเคราะห์ AgNPs	$G_B - G_{B0}$ เมื่อความเข้มข้นของปรอท(II) เพิ่มขึ้น (ppm)						
	0.05	0.1	0.5	1	2	5	7
ครั้งที่ 1	1.63	2.71	4.84	6.02	7.62	11.57	14.97
ครั้งที่ 2	1.69	2.88	4.53	6.46	8.24	11.33	14.35
ครั้งที่ 3	1.67	2.74	4.85	6.09	8.09	11.48	15.07
ค่าเฉลี่ย	1.66	2.78	4.74	6.19	7.99	11.46	14.80
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.03	0.09	0.18	0.24	0.33	0.12	0.39
%RSD	1.8	3.4	3.8	3.8	4.1	1.1	2.6

* $G_{B0} = 133.21$

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าความเข้มข้นสูงสุดของสารปนเปื้อนในน้ำดื่มที่ยอมรับได้จากทั่วโลก

Parameter	Maximum acceptable concentration (mg.L ⁻¹)						
	Drinking water quality standards (Thailand) ¹	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality ²	AO [or OG] ^b	National Primary Drinking Water Regulations (USA) ³	WHO Guidelines for Drinking Water Quality ⁴	Drinking Water Directives (EU) ⁵	
	Guideline value	MAC ^a		MCL 1 ^c	MCL 2 ^d	Guideline value	Parametric value
Hg(II)	0.001	0.001	-	0.002	-	0.006	0.001
Chloride	250	-	≤ 250	-	250	-	250
Fluoride	0.7	1.5	-	4	2.0	1.5	1.5
Nitrate	45	45	-	10	-	50	50
Sulphate	200	-	≤ 500	-	250	-	250
Sulphide	-	-	≤ 0.05	-	-	-	-
Ba(II)	1.0	1.0	-	2.0	-	0.7	-
Ca(II)	75	-	-	-	-	-	-
Cd(II)	0.01	0.005	-	0.005	-	0.003	0.005
Cu(II)	1.0	-	≤ 1.0	1.3	1.0	2.0	2.0
Fe(II)	0.5	-	≤ 0.3	-	0.3	-	0.2
Mg(II)	50	-	-	-	-	-	-
Mn(II)	0.3	-	≤ 0.05	-	0.05	0.4	0.05
Ni(II)	-	-	-	0.1	-	0.07	0.02
Pb(II)	0.05	0.01	-	0.015	-	0.01	0.01
Zn(II)	5.0	≤ 5.0	-	5.0	-	-	-

¹Pollution Control Department (PCD): Ministry of Natural Resource and Environment; <http://www.pcd.go.th/indexEng.cfm>

²Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment (2014); http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/index-eng.php

³United States Environmental Protection Agency (EPA); <http://www.epa.gov/your-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants>

⁴World Health Organization (WHO): Guidelines for drinking-water quality, fourth edition 2011; http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_chapters/en/

⁵COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption; www.itri.co.uk/index.php?option=com_mtree&task=att_download&link_id=49530&cf_id=24

^aMaximum Acceptable Concentration-guideline is health-based

^bAesthetic Objective [or Operational Guidance Value]-based on aesthetic or operational considerations

^cPrimary Maximum Contaminant Level- regulation is health-based

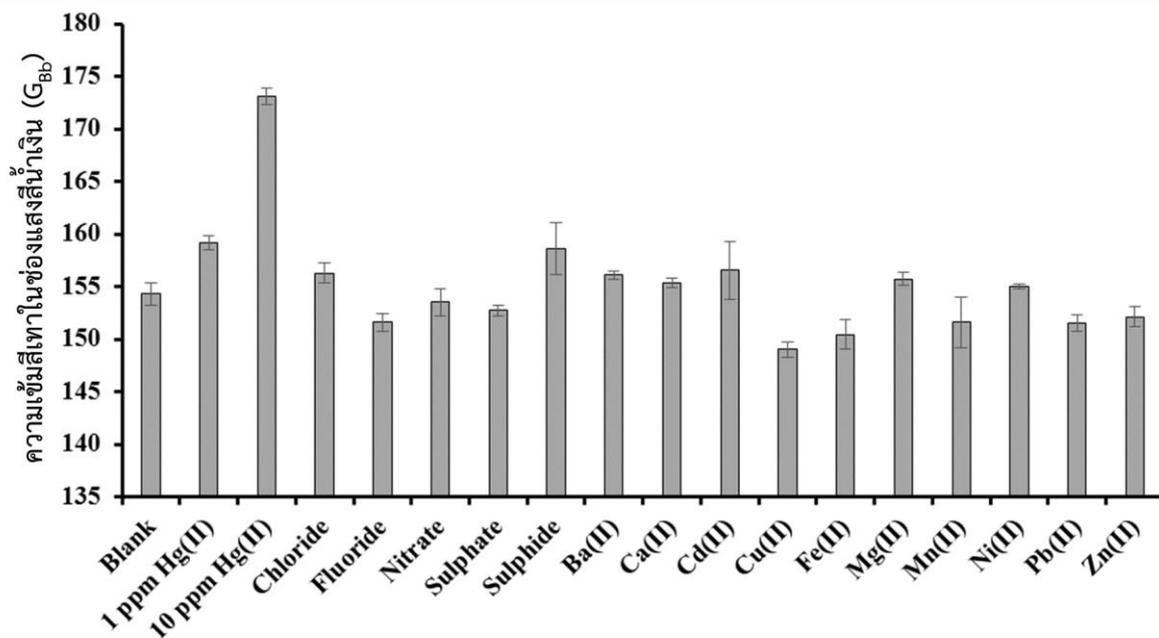
^dSecondary Maximum Contaminant Level-regulation is based on aesthetic considerations

ตารางที่ 4.15 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการตรวจวัดปรอท(II) ทางสีบน μ PAD เมื่อใช้อนุภาคนาโนต่างชนิดกัน

ชนิดของอนุภาคนาโน	การประมวลผลภาพ	ขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด; LOD (ppm)	ช่วงความเป็นเส้นตรง (ppm)	เวลาในการทำปฏิกิริยา	อ้างอิง
อนุภาคเงินนาโนรูปถาด (Silver nanoplates; AgNPLs ~35 nm) ร่วมกับคอปเปอร์(II)	รายงานผลเป็นความ เข้มสีเฉลี่ยด้วย โปรแกรม Adobe Photoshop	0.002 (AgNPLs/ ร่วมกับคอปเปอร์(II) และอาศัยเทคนิคการเพิ่มความ เข้มชั้นของ สารตัวอย่างโดยการ หยดสารตัวอย่าง 70 ครั้ง	5-75	5 ชม.	[18]
อนุภาคทองคำนาโนที่ถูก ปรับปรุงพื้นผิว (AuNPs ~13 nm) ร่วมกับ ssDNA	รายงานผลเป็น อัตราส่วนสีน้ำเงิน/สี แดง ด้วยโปรแกรม ImageJ	0.01	0.02-0.2	40 นาที (โดยทำปฏิกิริยาใน ระบบสารละลายก่อน นำมาหยดที่บริเวณ ตรวจวัดของ μ PAD)	[51]
อนุภาคเงินนาโนที่ไม่ถูก ปรับปรุงพื้นผิว (AgNPs ~8.3±1.4 nm) ที่มีจำนวน อนุภาค และความ เข้มชั้นสูง	รายงานผลเป็นความ เข้มสีเทาในช่องโทนสี น้ำเงิน (Gb) ด้วย โปรแกรม ImageJ	0.001 (โดยการเคลือบ double layer μ PAD ด้วย AgNPs ที่ ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว จำนวน 2 หยด (1 หยดเท่ากับ 2 μ L)	0.05-7	ตรวจวัดทันที	วิธีที่ พัฒนาขึ้น

4.2.6.2 การศึกษาความจำเพาะเจาะจง (Selectivity)

โดยการศึกษาตัวรบกวนที่เป็นไอออนประจุลบ (anion) 5 ชนิด (คลอไรด์ ฟลูออไรด์ ไนเตรต ซัลเฟต และซิลิไฟด์) และไอออนประจุบวก (cation) 10 ชนิด (แบเรียม(II) แคลเซียม(II) แคดเมียม (II) ทองแดง (II) เหล็ก(II) แมกนีเซียม(II) แมงกานีส(II) นิกเกิล(II) ตะกั่ว(II) และสังกะสี(II)) โดยทำการเปรียบเทียบความเข้มสีเทาในช่องแสงสีน้ำเงินของปรอท(II) 1 และ 10 ppm กับ ไอออนชนิดอื่นๆ ที่ความเข้มข้น 10 ppm พบว่า ไม่มีการรบกวนจากไอออนอื่นๆ อย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 แสดงความเข้มสีเทาในช่องแสงสีน้ำเงินของน้ำ DI (Blank), 1 และ 10 ppm ของปรอท(II) เปรียบเทียบกับไอออนอื่นๆ ที่ความเข้มข้น 10 ppm

ผลของตัวรบกวนที่ความเข้มข้นต่างๆ ทำการศึกษาโดยดูค่าความเข้มสีเทาในช่องโหนดสีน้ำเงินของสารละลายผสมที่มี 0.1 ppm ของปรอท(II) ผสมอยู่ โดยพิจารณาจากค่าอัตราส่วนความทนทาน (tolerance ratio) คือความเข้มข้นของตัวรบกวนที่ศึกษาที่ทำให้ค่า G_B/G_{B0} เปลี่ยนแปลงไปไม่เกิน $\pm 5\%$ เมื่อ G_B คือความเข้มสีเทาในช่องโหนดสีน้ำเงินของ double layer μ PAD ที่มีปรอท(II) ความเข้มข้น 0.1 ppm เมื่อไม่มีไอออนอื่นผสม (คิดเป็น 100%) และมีไอออนอื่นผสม และ G_{B0} คือ ความเข้มสีเทาในช่องโหนดสีน้ำเงินของน้ำ DI (Blank) โดยผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.16 พบว่า ซัลเฟต มีค่า tolerance ratio ที่สูงที่สุดคือ 10,000 เท่า รองลงมาคือ คลอไรด์ และไนเตรต ที่ 5,000 เท่า โดยซัลไฟด์ มีค่า tolerance ratio ต่ำที่สุดคือ 50 เท่า อย่างไรก็ตามค่า tolerance ratio ของตัวรบกวนที่ศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าไม่รบกวนการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น และเพียงพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับตัวอย่างจริงเนื่องจากความเข้มข้นของตัวรบกวนที่นำมาศึกษานั้นมีค่าสูงกว่าความเข้มข้นสูงสุดของสารปนเปื้อนในน้ำดื่มที่ยอมรับได้จากทั่วโลก ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.16 แสดงผลของตัวรบกวน (G_B/G_{B0}) ในการตรวจวัดปรอท(II) ที่ความเข้มข้น 0.1 ppm

ไอออนตัวรบกวน และสารเคมีที่ใช้ศึกษา	อัตราส่วนความทนทาน (Tolerance ratios)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ G_B/G_{B0} (%)
Chloride, NaCl	5,000	+3.21
Fluoride, NaF	500	-1.33
Nitrate, NaNO ₃	5,000	+3.18
Sulphate, Na ₂ SO ₄	10,000	+3.25
Sulphide, NaHS.xH ₂ O	50	+5.00
Ba(II), Ba(NO ₃) ₂	100	-0.29
Ca(II), CaCl ₂ .2H ₂ O	1,000	+0.28
Cd(II), Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	100	+0.55
Cu(II), CuSO ₄ .5H ₂ O	100	-3.63
Fe(II), FeSO ₄ .7H ₂ O	100	+1.68
Mg(II), MgSO ₄	1,000	+2.01
Mn(II), MnSO ₄	100	+2.39
Pb(II), Pb(NO ₃) ₂	100	-2.66
Zn(II), ZnSO ₄	400	-1.47
Ni(II), NiSO ₄ .6H ₂ O	100	-3.30

เมื่อ G_B คือ ความเข้มสีเทาในช่องแสงสีน้ำเงินของ double layer μ PAD ที่มีปรอท(II) ความเข้มข้น 0.1 ppm เมื่อไม่มีไอออนอื่นผสม (คิดเป็น 100%) และมีไอออนอื่นผสม และ G_{B0} คือ ความเข้มสีเทาในช่องแสงสีน้ำเงินของน้ำ DI (Blank)

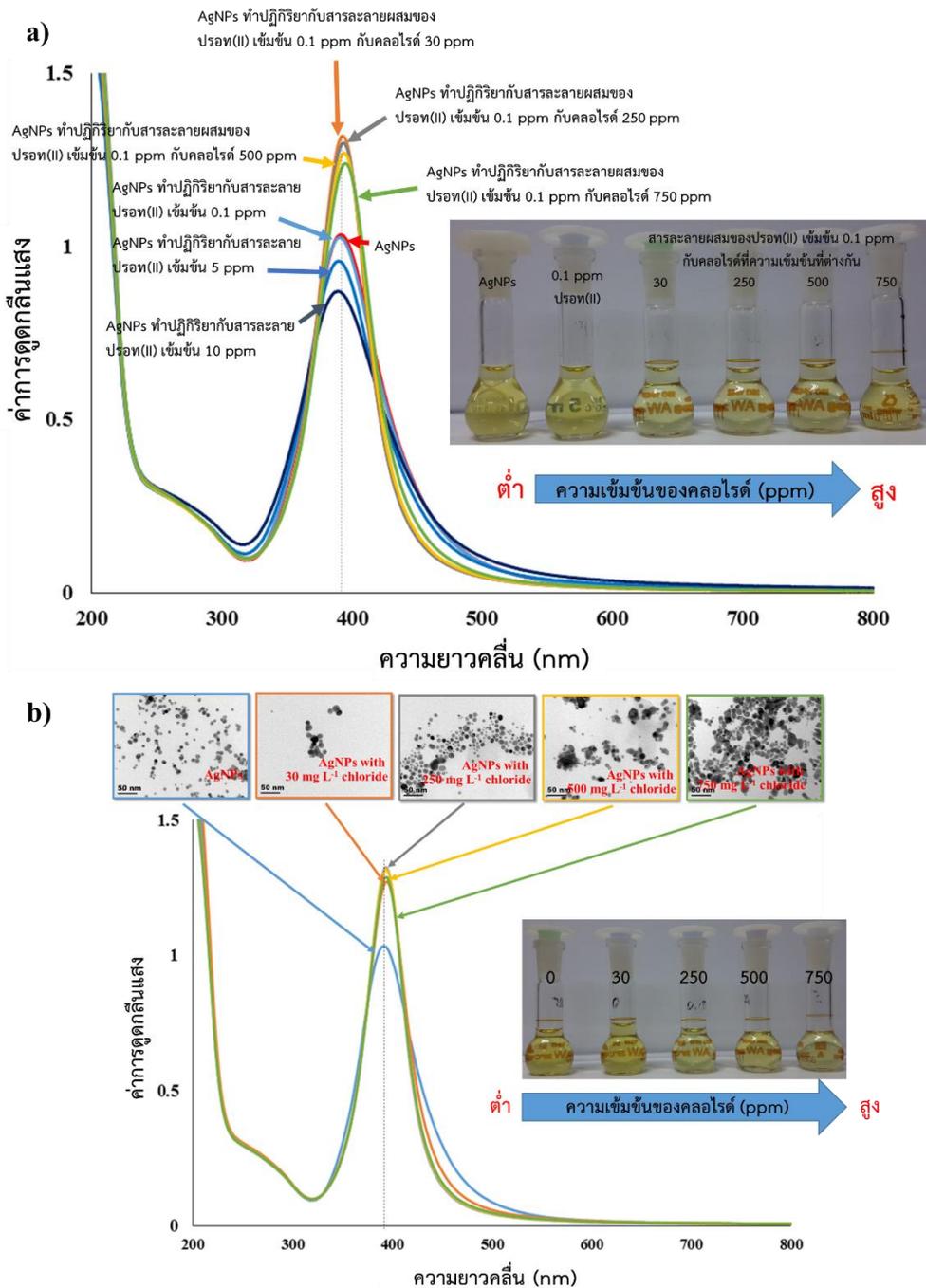
โดยการใช้ μ PAD เพื่อการวิเคราะห์ปรอท (II) ในตัวอย่างน้ำต่างๆโดยอาศัยปฏิกิริยาของอนุภาคเงินนาโนแบบไม่ปรับปรุงพื้นผิวในงานวิจัยนี้มีข้อดีกว่าระบบสารละลายอีกแง่หนึ่งคือมีผลรบกวนจากไอออนอื่นน้อยกว่าระบบสารละลายมาก ยกตัวอย่างเช่นการมีไอออนคลอไรด์ปนเปื้อนอยู่ในน้ำตัวอย่าง สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

การวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) ที่มีความจำเพาะเจาะจงและมีความไวในการตรวจวัดสูงโดยอาศัยการติดตามการลดลงของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวในระบบสารละลาย เป็นปฏิกิริยาที่รู้จักกันเป็นอย่างดี [23, 32-34, 74] โดยสีเหลืองของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวจะซีดจางลงเมื่อความเข้มข้นของปรอท(II) เพิ่มขึ้น (0.1, 5 และ 10 ppm) ดังแสดงในรูปที่ 4.24a พบว่าที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) มีค่าการดูดกลืนแสงลดลงและเลื่อนมาทางความยาวคลื่นที่สั้นลง (blue shift) เล็กน้อย [52-56] เนื่องมาจากว่า AgNPs ถูกออกซิไดส์จากปรอท(II) ทำให้ Ag(0) กลายเป็น Ag(I) ทำให้ AgNPs มีขนาดเล็กลง ในขณะที่เดียวกันปรอท(II) เกิดปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นธาตุปรอท; Hg(0) จับที่ผิวหน้าของ AgNPs เกิดเป็นปรอทอะมัลกัม (Hg-Ag) [74] ในทางกลับกัน จากรูปที่ 4.24a สารละลาย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวที่มีปรอท(II) เข้มข้น 0.1 ppm ค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} จะมีค่าเพิ่มขึ้นและเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น (red shift) เล็กน้อยเมื่อมีการเติมคลอไรด์เข้มข้น 30 ppm ลงไป และค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} จะค่อยๆลดลงเมื่อความเข้มข้นของคลอ

ไรต์เพิ่มขึ้น (250, 500 และ 750 ppm) จากปรากฏการณ์นี้แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 30 ppm ขึ้นไปจะมีผลรบกวนปฏิกิริยาระหว่าง AgNPs กับปรอท(II) อย่างมีนัยสำคัญ

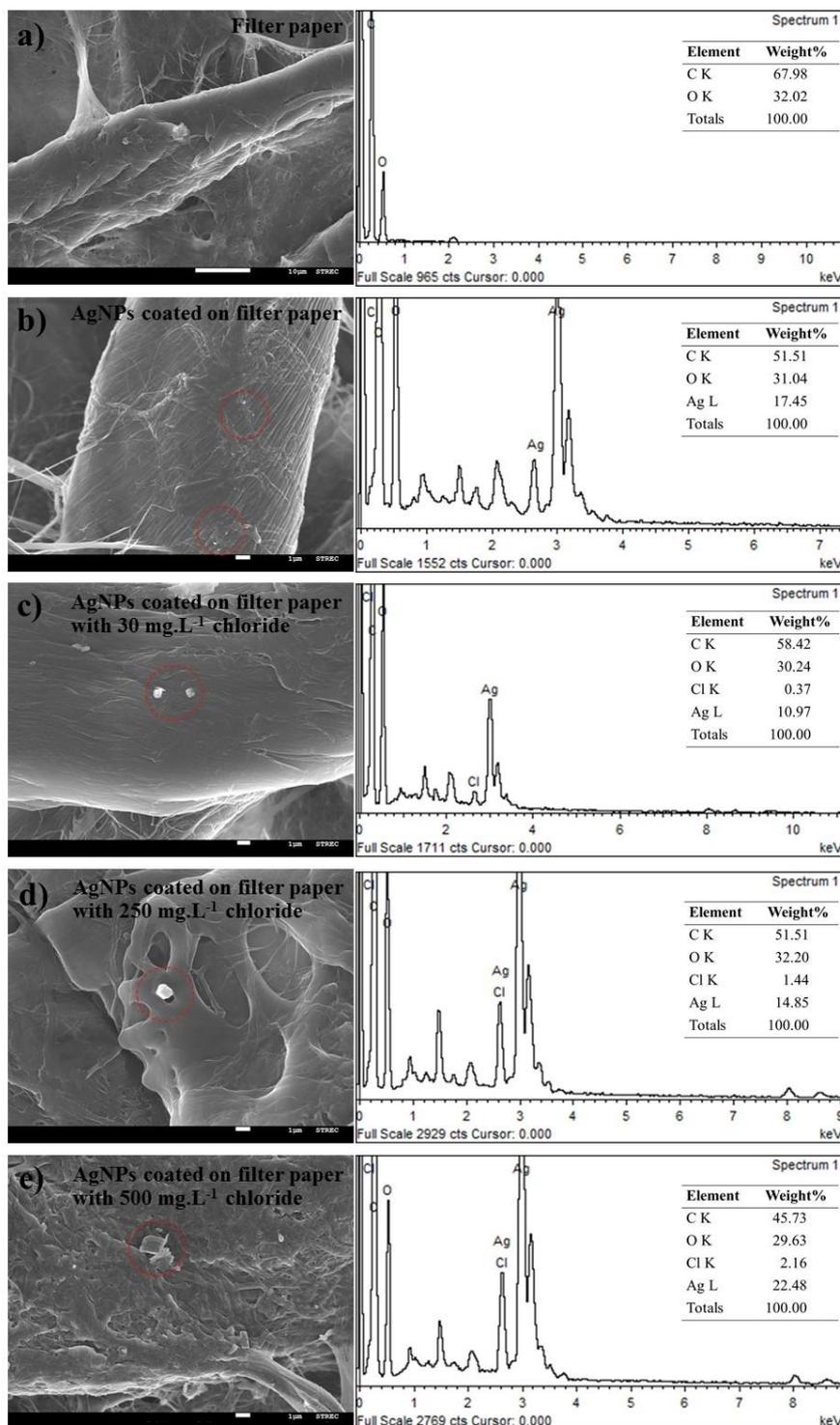
เพื่อศึกษาผลของคลอไรด์ในระบบสารละลายที่ไม่มีปรอท(II) AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวทำปฏิกิริยากับ คลอไรด์ความเข้มข้น 30, 250, 500 และ 750 ppm ตามลำดับ พบว่ายูวีวิสิเบิลสเปกตรัมของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวเมื่อทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 30, 250, 500 และ 750 ppm จะมีค่า λ_{\max} เลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น (red shift) เมื่อเทียบกับยูวีวิสิเบิลสเปกตรัมของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงผลในรูปที่ 4.24b โดยสองปรากฏการณ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นคือ การสูญเสียเสถียรภาพทางประจุ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว และการเกิดเกลือซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) บนผิวหน้าของ AgNPs ในสารละลายทำให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค โดยจากรูปภาพ TEM แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวจะเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวนี้ตอบสนองไวต่อผลของความแรงไอออน (ionic strength) เช่น เฮไลต์ ทำให้เกิดทั้งสองปรากฏการณ์ไปพร้อมๆกัน จากผลการทดลองดังกล่าวจึงทำให้เชื่อได้ว่า หากมีคลอไรด์เข้มข้น 30 ppm จะส่งผลกระทบต่อวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) โดยอาศัยการติดตามการลดลงของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวในระบบสารละลายอย่างมีนัยสำคัญ

การใช้ ในงานวิจัยที่นำเสนอนี้ พบว่า AgCl ก็ยังคงเกิดขึ้นซึ่งแสดงผลในรูปที่ 4.25 ด้วยรูปภาพ SEM-EDS ที่แสดงภาพกระดาศกรง และกระดาศกรงที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว ในรูปที่ 4.25a และ b ตามลำดับ จากนั้นเติมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 30 250 และ 500 ppm ดังแสดงในรูปที่ 4.25c-e ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่า AgNPs มีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องมาจากมีคลอไรด์จับที่ผิวหน้าของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว รวมทั้งใน EDS สเปกตรัมแสดงพีกของคลอไรด์เพิ่มขึ้นมา รวมทั้งมีร้อยละของน้ำหนัก (weight%) เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของคลอไรด์ที่เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามไม่พบว่ามีผลกระทบการวิเคราะห์อย่างมีนัยสำคัญจนถึงความเข้มข้น 500 ppm ของคลอไรด์ในการตรวจวัดทางสีบน μ PAD ซึ่งพิจารณาจากค่า G_B/G_{B0} ที่เปลี่ยนแปลงไม่เกิน $\pm 5\%$ ดังแสดงในรูปที่ 4.26 ตารางที่ 4.17 และตารางที่ 4.16 โดยสามารถอธิบายได้ว่าเส้นใยเซลลูโลสใน μ PAD สามารถช่วยลดอิทธิพลการเสถียรภาพทางประจุของ AgNPs จากคลอไรด์ได้ [75]

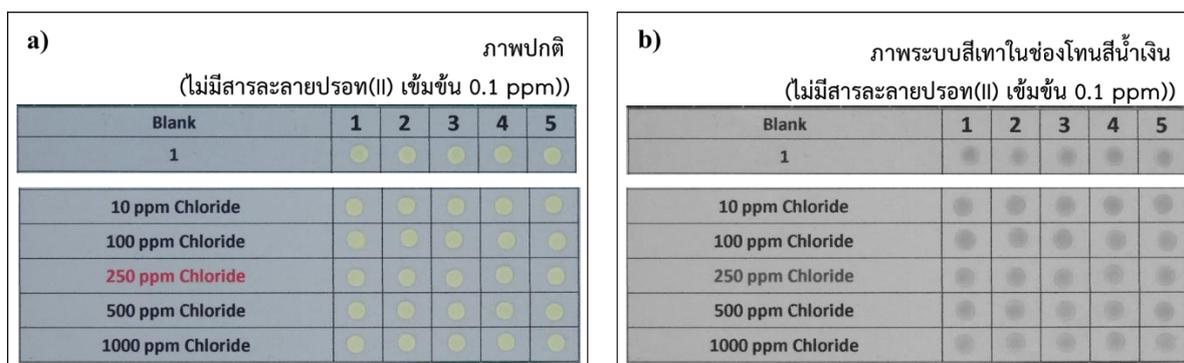


รูปที่ 4.24. แสดงยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวในระบบสารละลาย (-) ทำปฏิกิริยากับปรอท(II) เข้มข้น - 0.1, - 5, -10 ppm และทำปฏิกิริยากับสารละลายผสมปรอท(II) 0.1 ppm กับคลอไรต์ที่มีความเข้มข้น - 30, - 250, - 500 และ - 750 ppm ตามลำดับ (รูปเล็ก) สีของสารละลายของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวหลังทำปฏิกิริยากับสารละลายปรอท(II) และสารละลายผสมปรอท(II) 0.1 ppm กับคลอไรต์ที่มีความเข้มข้น 30, 250, 500 และ 750 ppm ตามลำดับ a) และ ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิวในระบบสารละลาย (-) ทำปฏิกิริยากับคลอไรต์ที่มีความเข้มข้น - 30, - 250, - 500 และ - 750 ppm ตามลำดับ b) (รูปเล็ก) ภาพ TEM ของ AgNPs และทำปฏิกิริยากับคลอไรต์ความเข้มข้น 30, 250, 500 และ 750 ppm ตามลำดับ และสีของ AgNPs ที่เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของคลอไรต์

การพัฒนาอุปกรณ์ตรวจวัดที่ใช้ระบบของไหลจุลภาค
สำหรับการตรวจวัดสารปรอทที่อยู่ในแหล่งน้ำ



รูปที่ 4.25 แสดงภาพ SEM และ EDS สเปกตรัมของกระดาษกรอง a) กระดาษกรองที่เคลือบด้วย AgNPs b) และทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ความเข้มข้น 30 ppm c) 250 ppm d) และ 500 ppm e) ตามลำดับ



รูปที่ 4.26 แสดงภาพของ double layer μ PAD ที่เคลือบด้วย AgNPs ที่ไม่ถูกปรับปรุงพื้นผิว ทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0 (blank), 10, 100, 250, 500 และ 1,000 ppm ตามลำดับ ที่ไม่มีปรอท(II) ความเข้มข้น 0.1 ppm ภาพถ่ายต้นฉบับ a) ภาพในระบบสีเทาในช่องโทนสีน้ำเงิน b)

ตารางที่ 4.17 แสดงค่าความเข้มสีเทาในช่องโทนสีน้ำเงินในแต่ละความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ไม่มีปรอท(II) ความเข้มข้น 0.1 ppm จากการทำการทดลอง 5 ซ้ำ

ความเข้มข้นของคลอไรด์ (ppm) ที่ปราศจากปรอท(II) ความเข้มข้น 0.1 ppm	ความเข้มสีเทาในช่องแสงสีน้ำเงิน (G_B)					G_B เฉลี่ย	ร้อยละความคลาดเคลื่อน $[(G_B/G_{B0})100]-100$
	1	2	3	4	5		
0 (blank)	154.15	153.15	153.17	153.20	153.92	153.52	0
10	158.14	158.13	156.75	155.15	156.98	157.03	2.93
100	159.84	159.68	157.05	158.70	157.19	158.59	3.24
250	161.66	160.25	160.99	162.16	159.86	160.99	4.87
500	157.61	161.80	163.44	160.41	160.12	160.67	4.66
1000	164.23	161.10	163.96	161.90	163.62	163.56	6.54

4.2.7 การวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) ในตัวอย่างจริง

วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณปรอท(II) ในตัวอย่างน้ำที่นำเสนอได้นำไปใช้วิเคราะห์ในตัวอย่างน้ำจริง จำนวนสองตัวอย่าง (ตัวอย่างน้ำดื่มจากร้านสะดวกซื้อ และน้ำประปา) และวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (Standard Reference Material; SRM 1641d) ปรอทในน้ำที่ระบุความเข้มข้น 1.557 ± 0.020 ppm โดยตัวอย่างน้ำจะทำการสไปค์สารละลายปรอท(II) ให้มีความเข้มข้นที่ปริมาตรสุดท้ายเท่ากับ 0.1 และ 1 ppm พบว่ามีค่าร้อยละการได้กลับคืนเท่ากับ 101.0 และ 102.2 สำหรับน้ำดื่ม และ 99.0 และ 98.8 สำหรับน้ำประปา ตามลำดับ และ 101.9 สำหรับ SRM และมีความแม่นยำที่ดี (%RSD) เท่ากับ 0.4, 0.8, 0.3, 0.6 และ 5.1 ตามลำดับ นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีที่นำเสนอให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่แตกต่างกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CVAAS ดังแสดงในตารางที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าวิธีการวิเคราะห์ทางสีบน double layer μ PAD ที่พัฒนาขึ้นมีประสิทธิภาพ ความจำเพาะ และผลการทดลองที่น่าเชื่อถือในการวิเคราะห์ปรอท(II) ในตัวอย่างน้ำ

ตารางที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์หารปริมาณปรอท(II) ในตัวอย่างจริงและ วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (SRM) 1641d ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค CVAAS และวิธีที่พัฒนาขึ้นจากการทำการทดลอง 3 ซ้ำ

ตัวอย่างน้ำ	วิธีมาตรฐาน CVAAS				วิธีที่พัฒนาขึ้น			
	ความเข้มข้นปรอท(II), ppm		ร้อยละการได้กลับคืน (%Recovery)	ความแม่นยำของการตรวจวัด(%RSD)	ความเข้มข้นปรอท(II), ppm		ร้อยละการได้กลับคืน (%Recovery)	ความแม่นยำของการตรวจวัด(%RSD)
	เดิม	ตรวจพบ			เดิม	ตรวจพบ		
น้ำดื่ม	0	ND*	-	-	0	ND*	-	-
	0.1	0.101±0.001	101.0	0.8	0.1	0.101 ± 0.001	101.0	0.4
	1	1.051±0.001	105.1	0.6	1	1.022 ± 0.009	102.2	0.8
น้ำประปา	0	ND*	-	-	0	ND*	-	-
	0.1	0.102±0.001	102.0	0.4	0.1	0.099 ± 0.001	99.0	0.3
	1	0.998±0.046	99.8	4.6	1	0.982 ± 0.006	98.2	0.6
SRM 1641d**	-	-	-	-	-	1.580 ± 0.008	101.9	5.1

*ND คือ ตรวจไม่พบ

**วัสดุอ้างอิงมาตรฐานปรอทในน้ำที่ระบุความเข้มข้น 1.557 ± 0.020 ppm