

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA5780021  
ชื่อโครงการ: เซนเซอร์ทางเคมีโดยอาศัยสมบัติเชิงแสงของวัสดุนาโน  
เจ้าของโครงการ: รศ. ดร. วิทยา เงินแท้  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น  
จดหมายอิเล็กทรอนิกส์: wittayange@kku.ac.th  
ระยะเวลาของโครงการ: มิถุนายน 2557 – มิถุนายน 2560

ความก้าวหน้าล่าสุดของงานวิจัยทางนาโนเทคโนโลยีและวัสดุนาโนคือการได้นำเอามาใช้ในงานทางด้านเคมีวิเคราะห์ในการออกแบบฟลูออเรสเซนต์โพรบเป็นจำนวนมาก ซึ่งในงานวิจัยจะมุ่งเน้นการสังเคราะห์และประยุกต์ใช้วัสดุนาโนที่แตกต่างกันสองชนิด ประกอบด้วย ซิลเวอร์นาโนคลัสเตอร์ (AgNCs) และ แคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอท (CdS QDs) เพื่อสร้างเป็นเซนเซอร์เชิงแสง

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ซิลเวอร์นาโนคลัสเตอร์โดยการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) คือพอลิเมทาคริลิกแอซิด (PMAA) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์และแม่แบบในการเกิดอนุภาคนาโน จากนั้นนำไปใช้เป็นคัลเลอร์รีเมตริกและฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์สำหรับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณของ  $Fe^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  ตามลำดับ การสร้างคัลเลอร์รีเมตริกเซนเซอร์แนวทางใหม่สำหรับตรวจวัด  $Fe^{2+}$  ทำได้โดยการใช้ ซิลเวอร์นาโนคลัสเตอร์ พบว่าเมื่อสารละลายมี  $Fe^{2+}$  สีของสารละลายซิลเวอร์นาโนคลัสเตอร์จะเปลี่ยน เป็นสีส้ม และสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงนี้ได้ด้วยตาเปล่า นอกจากนี้ยังได้นำเอาซิลเวอร์นาโนคลัสเตอร์นี้ไปประยุกต์ต่อ โดยทำการปรับปรุงซิลเวอร์นาโนคลัสเตอร์โดยใช้ซิสเทอีน (L-Cyst-AgNCs) แล้วใช้ในการตรวจวัด  $Co^{2+}$  พบว่าเมื่อสารละลายมี  $Co^{2+}$  ผสมอยู่ ความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนต์ของ L-Cyst-AgNCs มีค่าลดลงและแปรผันตามความเข้มข้นของ  $Co^{2+}$  ที่เพิ่มขึ้น การศึกษาดังกล่าวนี้นี้แสดงให้เห็นว่า L-Cyst-AgNCs เป็นเซนเซอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงต่อ  $Co^{2+}$  เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะไอออนชนิดอื่นๆ

นอกจากนั้นแล้วงานวิจัยนี้ยังมุ่งเน้นในการสร้างเซนเซอร์คูลาร์ไดโครอิมิเซนเซอร์ โดยอาศัยสมบัติเชิงแสงที่เป็นเอกลักษณ์ของผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำ แคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอท (CdS QDs) โดยทำการเสนอแนวทางใหม่เพื่อตรวจวัด  $Ni^{2+}$  และ  $Co^{2+}$  โดยวัดสัญญาณการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ (CD) ของแคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอทที่มีโมเลกุลปกคลุมเป็นซิสเทอีน (L-Cyst-CdS QDs) พบว่าการมี  $Ni^{2+}$  หรือ  $Co^{2+}$  จะส่งผลให้สเปกตรัมของการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ของ L-Cyst-CdS QDs มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากเกิดสารประกอบเชิงซ้อนไครัลปกคลุมบนพื้นผิวของควอนตัมดอท นอกจากนี้ยังทำการสร้างเซนเซอร์การบิดระนาบแสงแนวทางใหม่โดยการใช้แคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอทที่ปกคลุมด้วยซิสเทอีน (Cys-CdS QDs) เพื่อเป็นเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดและพิสูจน์เอกลักษณ์ไครัลของเพนนิซิลลามีน (PA) ซึ่งโดยทั่วไป D-PA และ L-PA ให้สัญญาณการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ที่น้อย และ Cys-CdS QDs ไม่สามารถให้สัญญาณการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ได้ แต่พบว่า สัญญาณการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ของ D-PA และ L-PA สามารถทำให้มีค่าสูงขึ้นและทำการตรวจวัดได้เมื่อมี Cys-CdS QDs อยู่ร่วมด้วย

งานวิจัยนี้ยังทำการศึกษาเพิ่มเติมในการสร้างฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์โดยใช้ CdS QDs สำหรับตรวจวัด  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  และ cysteamine โดยพบว่า Cys-CdS QDs สามารถนำมาใช้เป็นฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์แบบเปิดสัญญาณเพื่อตรวจวัด  $\text{Cu}^{2+}$  และการคายแสงฟลูออเรสเซนต์ของ Cys-CdS QDs มีการเปลี่ยนแปลงสองแบบคือมีความเข้มการคายแสงเพิ่มขึ้นและเกิดการเลื่อนของความยาวคลื่นไปทางแสงสีแดงเมื่อมีการเติม  $\text{Cu}^{2+}$  นอกจากนี้พบว่าค่าความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนต์ของ Cys-CdS สามารถเปลี่ยนแปลงได้เมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวโดยการใช้  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Ag}^+$ @Cys-CdS QDs) และสามารถนำมาใช้เป็นฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์ในการตรวจวัด  $\text{Hg}^{2+}$  โดยการคายแสงของ  $\text{Ag}^+$ @Cys-CdS QDs มีการลดลงแม้มีปริมาณ  $\text{Hg}^{2+}$  ที่ระดับความเข้มข้นน้อยมาก เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาแบบเมทัลโลฟิลิค ระหว่าง  $\text{Hg}^{2+}$  และ  $\text{Ag}^+$  ส่วนงานวิจัยสุดท้าย ได้นำเอาแคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอทที่ปกคลุมพื้นผิวด้วยเพนนิซิลลามีน (DPA-CdS QDs) เพื่อใช้เป็นฟลูออเรสเซนต์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดซิสเตอีน เมื่อในระบบมีซิสเตอีน จะส่งผลให้ความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนต์ของ DPA-CdS QDs มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของซิสเตอีนที่เพิ่มขึ้น เซนเซอร์ที่เสนอขึ้นมานี้สามารถนำมาใช้ในการตรวจวัดซิสเตอีนในตัวอย่างน้ำปัสสาวะอย่างมีประสิทธิภาพด้วยความแม่นยำที่สูง

## Abstract

**Project Code:** RSA5780021  
**Project Title:** Chemical sensors based on the optical properties of nanomaterials  
**Investigator:** Associate Professor Dr. Wittaya Ngeontae  
Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Khon Kaen University  
**E-mail Address:** wittayange@kku.ac.th  
**Project Period:** June 16, 2014 to June 16, 2017

The recent advances in nanotechnology and nanomaterials have been integrated into analytical chemistry for the design of large numbers of fluorescent chemical probes. In this work focused on the synthesis and application of two different types of nanomaterials including silver nanoclusters (AgNCs) and cadmium sulfide quantum dots (CdS QDs) for fabrication of the optical sensors.

A water-soluble AgNCs was synthesized by using polyelectrolyte poly(methacrylic acid) (PMAA) as a reducing agent and template and demonstrated to use as a selective colorimetric sensor and fluorescence sensor for qualitative and quantitative analysis of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ , respectively. A new colorimetric sensor for selective detection of  $\text{Fe}^{2+}$  by utilization of AgNCs was demonstrated. In the presence of  $\text{Fe}^{2+}$ , the color of AgNCs turned to orange and can be observed by the naked eye. This work was extended by the modification of AgNCs with L-Cysteine (L-Cyst-AgNCs) to be a  $\text{Co}^{2+}$  sensor. In the presence of  $\text{Co}^{2+}$ , the fluorescence intensity of L-Cyst-AgNCs was quenched as a linear function with the increasing of  $\text{Co}^{2+}$  concentration. The L-Cyst-AgNCs showed good selectivity towards the detection of  $\text{Co}^{2+}$  compared to other tested metal ions.

In addition, this work focused on the fabrication of circular dichroism sensors based on the unique optical property of the synthesized nanocrystalline semiconductor cadmium sulfide quantum dots (CdS QDs). A new approach for selective determination of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  by measuring a circular dichroism (CD) signal of CdS QDs capped with L-Cysteine (L-Cyst-CdS QDs) was demonstrated. In the presence of  $\text{Ni}^{2+}$  or  $\text{Co}^{2+}$ , the CD spectra of L-Cyst-CdS QDs were significantly changed due to the formation of new chiral complexes on the capping molecules. In addition, a new CD sensor based upon cysteamine capped CdS QDs (Cys-CdS QDs) was demonstrated for detection and chiral identification of penicillamine (PA). Basically, D-PA and L-PA provide very low CD signals and the Cys-CdS QDs are not optically active in the CD signal. However, the CD signals of D-PA and L-PA can be enhanced in the presence of Cys-CdS QDs.

Furthermore, the fluorescence sensors based CdS QDs were demonstrated for the detection of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and cysteamine. The Cys-CdS QDs can be used as a selective turn-on fluorescence sensor for  $\text{Cu}^{2+}$  detection. The fluorescence intensity of the Cys-CdS QDs was both enhanced and red shifted in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ . In addition, the fluorescence intensity of Cys-CdS QDs can be modulated with  $\text{Ag}^+$  and employed as fluorescence sensors for the determination of  $\text{Hg}^{2+}$  ion. The fluorescence intensity of the  $\text{Ag}^+$  modulated Cys-CdS QDs ( $\text{Ag}^+$ @Cys-CdS QDs) was significantly quenched in the presence of trace amounts of  $\text{Hg}^{2+}$  due to high-affinity metallophilic interactions between  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$ . Finally, D-penicillamine capped cadmium sulfide quantum dots (DPA-CdS QDs) was proposed to be a fluorescence sensor for cysteamine detection. In the presence of cysteamine, the fluorescence intensity of the DPA-CdS QDs was enhanced proportionally with increasing cysteamine concentration. This sensor can be efficiently used for the detection of cysteamine in real urine samples with high accuracy.