



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมี)

ปริญญา

เคมี

เคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การศึกษาสารประกอบอินเทอร์คาลชันในเบนทอนไนด์เพื่อเตรียมฟิล์มสำหรับวัดออกซิเจนที่ละลายในน้ำ

Studies of an Intercalation Compound in Bentonite to Prepare Film for Dissolved Oxygen Measurement

นามผู้วิจัย นายนิคิกรณ์ เชื้อกฤษณะ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

( รองศาสตราจารย์ลัดดา มีสุข, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( รองศาสตราจารย์สุพรรณมา เตชะสกุล, Ph.D. )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

( รองศาสตราจารย์อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์, M.S. )

หัวหน้าภาควิชา

( รองศาสตราจารย์สุภา ทารหนองบัว, Dr. rer. nat. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญญา ธีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การศึกษาสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในเบนทอนไนต์เพื่อเตรียมฟิล์ม  
สำหรับวัดออกซิเจนที่ละลายในน้ำ

Studies of an Intercalation Compound in Bentonite to Prepare Film  
for Dissolved Oxygen Measurement

โดย

นายนิติกรณ์ เชื้อกฤษณะ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

พ.ศ. 2553

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นิตินิพนธ์ เรื่อง 2553: การศึกษาสารประกอบอินเทอร์คาลเซชันในเบนทอไนด์เพื่อเตรียมฟิล์ม  
สำหรับวัดออกซิเจนที่ละลายในน้ำ ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี) สาขาเคมี ภาควิชาเคมี  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ลัดดา มีสุข, Ph.D. 70 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลเซชัน [Zn(8-hydroxyquinoline)<sub>2</sub>] หรือ Znq<sub>2</sub> ในช่องว่าง  
ระหว่างชั้นของ Ca(II)-เบนทอไนด์ โดยใช้ปฏิกิริยาของแข็งกับของแข็งระหว่าง 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน กับ  
Zn(II)-เบนทอไนด์ ซึ่งคัดแปลงมาจากวิธีที่มีผู้นำเสนอมาก่อน ผลการวิเคราะห์สารประกอบอินเทอร์คาลเซชัน  
ที่เตรียมได้โดยใช้ เทคนิคเอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรคชันแบบผง การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C N การใช้เทคนิคเทอร์มอ -  
แกรวิเมตริก และอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถยืนยันการแทรกสอดของ Znq<sub>2</sub> ในเบนทอไนด์และการเกิด  
สารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Zn(II) กับ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนได้

การศึกษาลักษณะการวาวแสง พบว่า Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์มีความเข้มของการวาวแสงที่ดีในช่วงความยาว  
คลื่นประมาณ 503 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร

การใช้ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ประกอบเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์สำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจวัดปริมาณ  
ออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (DO) สามารถทำได้บนตัวรองรับที่เป็นแผ่นพอลิไธรีน โดยใช้พอลิเมอร์ 2 ชนิดเป็น  
ตัวกลางทำกระจาย คือ พอลิไธรีนที่ละลายในทอลูอินและซิลิโคน KE200:CX200 พบว่า ฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสอง  
ตอบสนองต่อออกซิเจนที่ละลายในน้ำโดยกระบวนการลดการวาวแสงและเมื่อพล็อตกราฟตาม Stern-Volmer  
จะได้กราฟช่วงเส้นตรงถึงร้อยละ 60 ของปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ โดยฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน  
KE200:CX200 มีความไวในการตรวจวัดที่ดีกว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้พอลิไธรีนในทอลูอิน นอกจากนั้นเมื่อใช้  
ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 ศึกษาผลการเปลี่ยนอุณหภูมิของน้ำ พบว่า เมื่ออุณหภูมิของน้ำสูงขึ้น  
ความไวในการตรวจวัดลดลงซึ่งจัดเป็นการลดการวาวแสงแบบ static quenching

งานวิจัยนี้เป็นการนำสารประกอบอินเทอร์คาลเซชันในเบนทอไนด์ประกอบเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์  
สำหรับวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำได้เป็นครั้งแรกโดยไม่พบรายงานว่ามีผู้ทำมาก่อน

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Nitikorn Chuekuna 2010: Studies of an Intercalation Compound in Bentonite to Prepare Film for Dissolved Oxygen Measurement. Master of Science (Chemistry), Major Field: Chemistry, Department of Chemistry. Thesis Advisor: Associate Professor Ladda Meesuk, Ph.D. 70 pages.

In this research, an intercalation compound [Zn(8-hydroxyquinoline)<sub>2</sub>] or Znq<sub>2</sub> was prepared by the *in situ* solid-solid reaction of 8-hydroxyquinoline and Zn(II) in the interlayer space of Ca-bentonite. The intercalation of Znq<sub>2</sub> in bentonite and the complex formation between Zn(II) and 8-hydroxyquinoline in bentonite were confirmed by powder X-ray diffraction, elemental (C,N) analysis, thermogravimetric analysis and fourier transform infrared spectroscopy.

The study of fluorescence property showed that Znq<sub>2</sub>-bentonite gave good fluorescence intensity at around 503 nanometer when excited by 420 nanometer light.

To fabricate a sensor film for dissolved oxygen (DO) measurement, Znq<sub>2</sub>-bentonite was dispersed in 2 different polymers, polystyrene in toluene and KE200:CX200 silicone and coated on a polystyrene substrate. Both sensor films responded to dissolved oxygen by fluorescence quenching process giving linear Stern-Volmer plots up to 60% DO. The KE200:CX200 silicone polymer immobilized Znq<sub>2</sub>-bentonite sensor film showed sensitivities better than polystyrene immobilized Znq<sub>2</sub>-bentonite. In addition, the use of KE200:CX200 silicone polymer immobilized Znq<sub>2</sub>-bentonite sensor film showed the effect of water temperature on the fluorescence intensities. The sensitivity of sensor decreased as the water temperature increased which can be classified to the static quenching.

This is the first time that an intercalation compound in bentonite is used to fabricate a film to measure dissolved oxygen in water. No other report was found on this application.

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร. ลัดดา มีสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
รศ.ดร. สุพรรณมา เตชะสกุล และรศ.อัจฉนา วงศ์ชัยสุวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่ให้  
คำปรึกษา แนะนำข้อคิดเห็น ตลอดจนความช่วยเหลือต่าง ๆ รวมทั้งสละเวลาในการตรวจแก้ไข  
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ บริษัทคลองยางที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างเบนทอในต้นการวิจัย  
และขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้ทุน  
สนับสนุนการทำวิจัยนี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่และบุคลากรทุกท่านของภาควิชาเคมี และคณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้คำช่วยเหลือและให้คำแนะนำในด้านต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และญาติพี่น้องทุกท่าน ที่ให้การสนับสนุน  
และคอยให้ความช่วยเหลือ รวมทั้งเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอดจนสำเร็จการศึกษา

นิติกรณ์ เชื้อกฤษะ

พฤษภาคม 2553

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	17
อุปกรณ์	17
วิธีการ	18
ผลและวิจารณ์	23
ผลการทดลอง	23
วิจารณ์ผลการทดลอง	42
สรุปผลการทดลอง	45
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	46
ภาคผนวก	50
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการทดลอง และอัตราส่วน C:N	51
ภาคผนวก ข การลดลงของการรวาแสง	55
ภาคผนวก ค สเปกตรัมของการรวาแสงที่อุณหภูมิต่าง ๆ	67
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	70

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สเมกไทต์กลุ่มต่างๆ และองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละกลุ่ม	8
2	อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจน	21
3	เลขคลื่นของพีคที่สำคัญใน Zn(II)-เบนทอไนต์และ Znq <sub>2</sub> -เบนทอไนต์	27
4	ปริมาณคาร์บอนและไนโตรเจนใน Zn(II)-เบนทอไนต์และอัตราส่วนระหว่าง C:N ใน Znq <sub>2</sub> -เบนทอไนต์	28
<b>ตารางผนวกที่</b>		
ก1	อัตราส่วนน้ำหนัก C และ N ที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุ C และ N ใน Znq <sub>2</sub> -เบนทอไนต์	54
ข1	สารที่มีสมบัติลดการวาวแสง	57
ข2	กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ Photoinduced electron transfer เมื่อ fluorophore ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน	65
ข3	กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ Photoinduced electron transfer เมื่อ fluorophore ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน	66

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างเซลล์ (a) เคโอลิไนต์ (kaolinite, 1:1 layered silicate) (b) สเมกไทต์ (smectite, 2:1 layered silicate)	4
2	สูตรโครงสร้างตามทฤษฎีของแร่กลุ่มสเมกไทต์ $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$	6
3	ตำแหน่งและชนิดของแคตไอออนในชั้นต่างๆ รวมทั้งชนิดของแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้	7
4	ปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน	9
5	แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี	12
6	ลักษณะของ Zn(II)-เบนทอไนต์ ก่อนทำปฏิกิริยา (a) และหลังทำปฏิกิริยากับ ลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (b)	23
7	สูตรโครงสร้าง 8-hydroxyquinoline (a) anhydrous bis(8-hydroxyquinolino) zinc(II) (b) diaquo bis(8-hydroxyquinolino)zinc(II) (c)	24
8	ลักษณะการแทรกสอดของ $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2(H_2O)_2]$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์	24
9	XRD pattern ของ Zn(II)-เบนทอไนต์ ก่อนทำปฏิกิริยา (a) และหลังทำปฏิกิริยากับ ลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (b)	25
10	อินฟราเรดสเปกตรัมของ Zn(II)-เบนทอไนต์ (a) และ $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (b)	26
11	กราฟเทอร์มोगravimetric ของ $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (ผง)	29
12	กราฟเทอร์มोगravimetric ของ $Znq_2$ -เบนทอไนต์ ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีน	30
13	กราฟเทอร์มोगravimetric ของ $Znq_2$ -เบนทอไนต์ ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200	30
14	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์ที่กำลังขยาย 3000 เท่า (a) และความหนาของฟิล์มเซินเซอร์ประมาณ 90 ไมโครเมตร (บริเวณสี่เหลี่ยม) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b)	31
15	ตัวอย่าง $Znq_2$ -เบนทอไนต์ก่อน (a) และหลัง (b) การกระตุ้นด้วยหลอดไฟอัลตราไวโอเลต	32
16	ความยาวคลื่นของการกระตุ้นสูงสุดของ $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (ผง)	33

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
17	ความยาวคลื่นของการเปล่งแสงสูงสุดของ $Znq_2$ -เบนทอไนด์ (ผง)	33
18	เปรียบเทียบการวาวแสงของ $Znq_2$ -เบนทอไนด์ Zn(II)-เบนทอไนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนและเซลล์เปล่า เมื่อกระตุ้นด้วยแสงที่ 420 นาโนเมตร	34
19	ภาพถ่ายฟิล์มเซ็นเซอร์ของ $Znq_2$ -เบนทอไนด์ ที่ใช้พอลิสไตรีน (a) และ ซิลิโคน KE200:CX200 (b)	35
20	ลักษณะการจัดวางฟิล์มเซ็นเซอร์ในควมวัดและความเข้มของการวาวแสงที่วัดได้	35
21	ภาพถ่ายการจัดวางฟิล์มเซ็นเซอร์ในเซลล์ใส่สารตัวอย่างที่ให้ความเข้มแสงมากที่สุด (a) และภาพ top view ของการจัดวาง (b)	36
22	การวาวแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีน (a) และฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ ซิลิโคน KE200:CX200 (b)	37
23	ความเข้มของการวาวแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีน เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน	38
24	ความเข้มของการวาวแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน	38
25	Stern-Volmer พล็อตของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีนและซิลิโคน KE200:CX200 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส	40
26	ผลของอุณหภูมิของน้ำกับความเข้มของการวาวแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ ซิลิโคน KE200:CX200 โดยใช้น้ำที่มีออกซิเจน 0%	40
27	Stern-Volmer พล็อตของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 ที่อุณหภูมิ ต่างกัน	41

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
ข1 เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการลดลงแบบ dynamic และ static quenching	60
ข2 การเกิดกระบวนการลดลงแบบ dynamic และ static quenching พร้อมกัน	61
ข3 กลไกที่ทำให้การรบกวนแสงลดลงแบบ intersystem crossing	63
ข4 กลไกการลดการรบกวนแสงในแต่ละขั้นตอน (a) และเกิดขึ้นพร้อมกัน (b) แบบ electron-exchange quenching	64
ข5 กลไกที่ทำให้การรบกวนแสงลดลงแบบ Photoinduced electron transfer	65
ค1 ความเข้มของการรบกวนแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิคอน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 25°C	68
ค2 ความเข้มของการรบกวนแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิคอน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 35°C	68
ค3 ความเข้มของการรบกวนแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิคอน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 55°C	69

# การศึกษาสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในเบนทอไนต์ เพื่อเตรียมฟิล์ม สำหรับวัดออกซิเจนที่ละลายในน้ำ

## Studies of an Intercalation Compound in Bentonite to Prepare Film for Dissolved Oxygen Measurement

### คำนำ

การพัฒนาวัสดุผสมผสานระหว่างสารอนินทรีย์กับสารอินทรีย์ เช่น วัสดุนาโนคอมโพสิต และสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน กำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง ทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์ และอุตสาหกรรม เพราะเป็นวิธีการหนึ่งที่จะควบคุม โครงสร้างและสมบัติของวัสดุหรือ สารประกอบที่เกิดขึ้น ซึ่งจะนำไปสู่การวิจัยพัฒนาต่าง ๆ เช่น ด้านนาโนเทคโนโลยี ต่อไป

สารประกอบอินเทอร์คาเลชัน (intercalation compound) เกิดจากปฏิกิริยาการแทรกหรือได้ เกล็ดชนิดต่าง ๆ (guest species) เช่น ไอออน โมเลกุล หรือพอลิเมอร์ เข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่าง ชั้นภายใน โครงสร้าง (interlayer space) ของวัสดุโฮสต์ที่มีโครงสร้างเป็นชั้น โดยลักษณะ โครงสร้าง พื้นฐานของโฮสต์ไม่เปลี่ยนแปลง หรือเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน (intercalation reaction) ด้วยวิธีการนี้ทำให้ได้สารใหม่ที่มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตรหรือเล็กกว่านั้น ขึ้นกับ ขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นของวัสดุโฮสต์ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพ เช่น การดูดซับ การเร่งปฏิกิริยา สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า หรือสมบัติอื่น ๆ เปลี่ยนแปลงไปด้วย ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมและศึกษาสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในช่องว่างระหว่างชั้นของ เบนทอไนต์โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง (solid-solid reaction) และนำสารประกอบ อินเทอร์คาเลชันที่เตรียมได้มาประกอบเป็นฟิล์มสำหรับวัดออกซิเจนที่ละลายในน้ำ

วัสดุอนินทรีย์และธาตุที่นิยมใช้เป็นเลเยอร์โฮสต์ในปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน ได้แก่ เกล็ด (clay) และแกรไฟต์ (graphite) เป็นต้น เลเยอร์โฮสต์แต่ละชนิดจะมีลักษณะ โครงสร้างที่แตกต่างกัน ทำให้ชนิดของเกล็ดที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับเลเยอร์โฮสต์ชนิดนั้นๆ แตกต่างกันตามไปด้วย วิธีการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันจึงแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของ โฮสต์และเกล็ดที่เข้าทำ ปฏิกิริยา

เบนทอไนต์ เป็นแร่ดิน (clay) ที่ประกอบด้วยแร่สมกไทต์ (smectite) เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นอะลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate) ชนิดเป็นแผ่น (phyllosilicate) และเป็นชั้น ๆ ในโครงสร้างย่อย 1 หน่วย ประกอบด้วยชั้นออกทอะฮีดรัล (octahedral) ของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นเททระฮีดรัล (tetrahedral) ของ  $\text{SiO}_4^{4-}$  2 ชั้น โดยอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในชั้นออกทอะฮีดรัลจะเป็นส่วนหนึ่งของชั้นซิลิเกตด้วย สำหรับในชั้นเททระฮีดรัล  $\text{Si}^{4+}$  อาจถูกแทนที่ด้วย  $\text{Al}^{3+}$  ได้ และ  $\text{Al}^{3+}$  ในชั้นออกทอะฮีดรัลก็อาจถูกแทนที่ด้วย  $\text{Fe}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ด้วยเช่นกัน ทำให้ภายในชั้นแต่ละชั้นมีประจุเป็นลบ และมีแคตไอออนในช่องว่างระหว่างชั้น หรือเรียกว่า แคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable cation) เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  รัักษาสสมดุลของประจุสูตรโครงสร้างตามทฤษฎีของเบนทอไนต์คือ  $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

เบนทอไนต์มีประโยชน์มากมายทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นชั้น พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูง มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้มาก (high cation exchange capacity) และมีสมบัติการบวมน้ำ (swelling property)

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนภายในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ (อินเทอร์คาเลชัน) โดยใช้ แคลเซียม-เบนทอไนต์ ซึ่งเป็นเบนทอไนต์ที่มีอยู่ในประเทศไทยเป็นวัสดุโฮสต์ ทำการแลกเปลี่ยนไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นกับซิงค์ไอออน ( $\text{Zn}^{2+}$ ) นำเบนทอไนต์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (8-hydroxyquinoline) ซึ่งเป็นเกสต์ได้  $[\text{Zn}(\text{8-hydroxyquinoline})_2]$  โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง เพื่อเตรียมเป็นสารประกอบอินเทอร์คาเลชันในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ซึ่งเบนทอไนต์จะเป็นตัวรองรับสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมขึ้นนั่นเอง จากนั้นจะนำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ รวมทั้งสมบัติการเรืองแสง (fluorescence) แล้วประกอบเป็นฟิล์มบนแผ่นแก้วหรือพลาสติก เพื่อพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์สำหรับวัดแก๊สออกซิเจนในน้ำ (dissolved oxygen sensor)

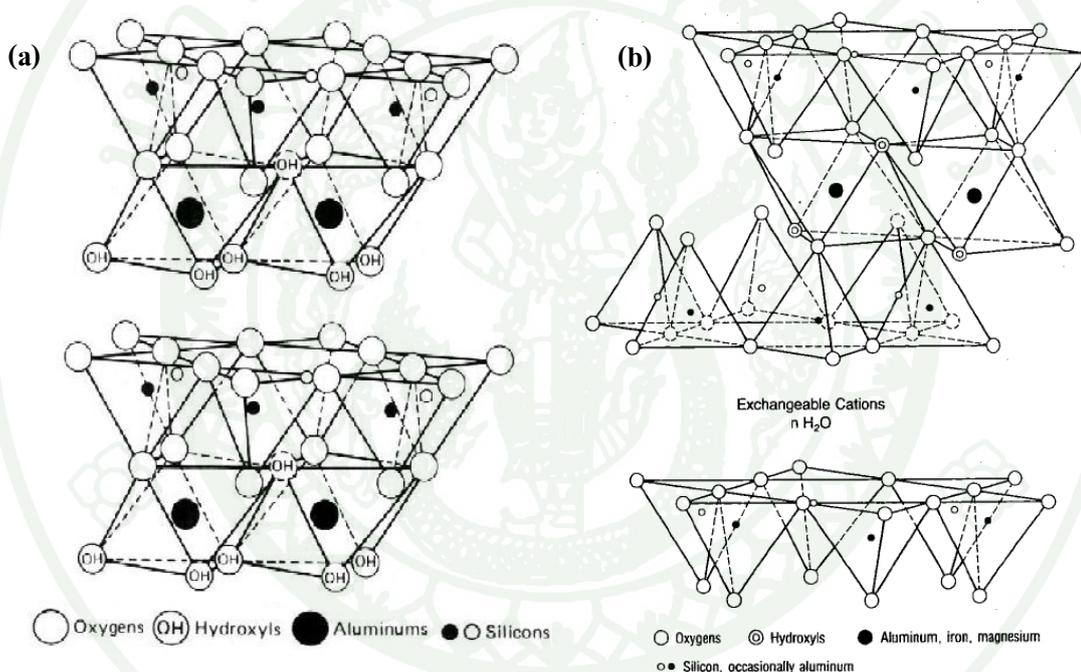
## วัตถุประสงค์

1. เตรียมสารประกอบเชิงซ้อนในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง
2. ศึกษาสมบัติการวางแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่เตรียมได้และศึกษาคุณลักษณะอื่น ๆ ด้วยเทคนิคเอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรคชันแบบผง ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโทรสโกปี การวิเคราะห์ธาตุ C และ N เทคนิคเทอร์มोगราวิเมตริก และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
3. ศึกษาและพัฒนาสารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมได้เป็นฟิล์มเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดปริมาณออกซิเจนในน้ำ (DO sensor)

## การตรวจเอกสาร

### เคลย์มีเนอรอล

เคลย์มีเนอรอล (clay mineral) เป็นซิลิเกตเลเยอร์ชนิดหนึ่ง ซึ่งโครงสร้างประกอบด้วยชั้นเททระฮีดรัลของซิลิเกต ( $\text{SiO}_4$  tetrahedral) และชั้นออกทาทะฮีดรัลของสารประกอบอลูมิเนียม (Al octahedral) ที่รวมกันเป็นหนึ่งชั้น เคลย์มีเนอรอลแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้ 2 กลุ่ม คือ ซิลิเกตเลเยอร์ชนิด 1:1 (1:1 layered silicate) และชนิด 2:1 (2:1 layered silicate) ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างเคลย์ (a) เคโอลิไนต์ (kaolinite, 1:1 layered silicate) (b) สเมกไทต์ (smectite, 2:1 layered silicate)

ซิลิเกตเลเยอร์ชนิด 1:1 ได้แก่ เคโอลิไนต์ (kaolinite) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  โครงสร้างของเคโอลิไนต์ ประกอบด้วย ชั้นเททระฮีดรัลของซิลิเกต และชั้นออกทาทะฮีดรัลของยิบไซต์ (gibbsite sheet,  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ ) รวมตัวกันในอัตราส่วน 1:1 (tetrahedral-octahedral หรือ TO-type layered silicate รูปที่ 1a) แต่ละชั้นของโครงสร้างเคโอลิไนต์จะเชื่อมต่อกันโดยมีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ของชั้นยิบไซต์เกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมออกซิเจนที่อยู่บริเวณ

ผิวของชั้นซิลิเกตชั้นถัดไป ทำให้เคโอลิไนต์เกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชันกับโมเลกุลหรือไอออนของสารอินทรีย์ พอลิเมอร์ และสารอื่น ๆ ได้ค่อนข้างยากมากเมื่อเทียบกับเคลย์ชนิดอื่น ๆ เคโอลิไนต์จึงไม่นิยมใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์-เคลย์นาโนคอมโพสิต แต่ก็มีรายงานการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตของเคโอลิไนต์ไว้บ้างเช่นกัน

ซิลิเกตเลเยอร์ชนิด 2:1 ได้แก่ สเมกไทต์ (smectite) ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillinite) เฮกโทไรต์ (hectorite) แซพโพไนต์ (saponite) และเบนทอไนต์ (bentonite) ซึ่งเป็นซิลิเกตเลเยอร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นต้น โครงสร้างของสเมกไทต์ประกอบด้วย ชั้นออกทะฮีดรัลที่มีชั้นซิลิเกต 2 ชั้น ประกบอยู่บน-ล่าง (tetrahedral-octahedral-tetrahedral หรือ TOT-type layered silicate รูปที่ 1b) โดยอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในชั้นออกทะฮีดรัลจะเป็นส่วนหนึ่งของชั้นซิลิเกตด้วย สเมกไทต์มีสูตรทั่วไปเป็น  $M_{2-3}Si_4O_{10}(OH)_2$  เมื่อ M เป็น โลหะ ไอออนประจุบวกสองและสามมีประจุของแต่ละชั้นเป็นลบ และมีแคตไอออนภายในช่องว่างระหว่างชั้นทำหน้าที่รักษาสมดุลของประจุ

สมบัติที่สำคัญของสเมกไทต์ คือ

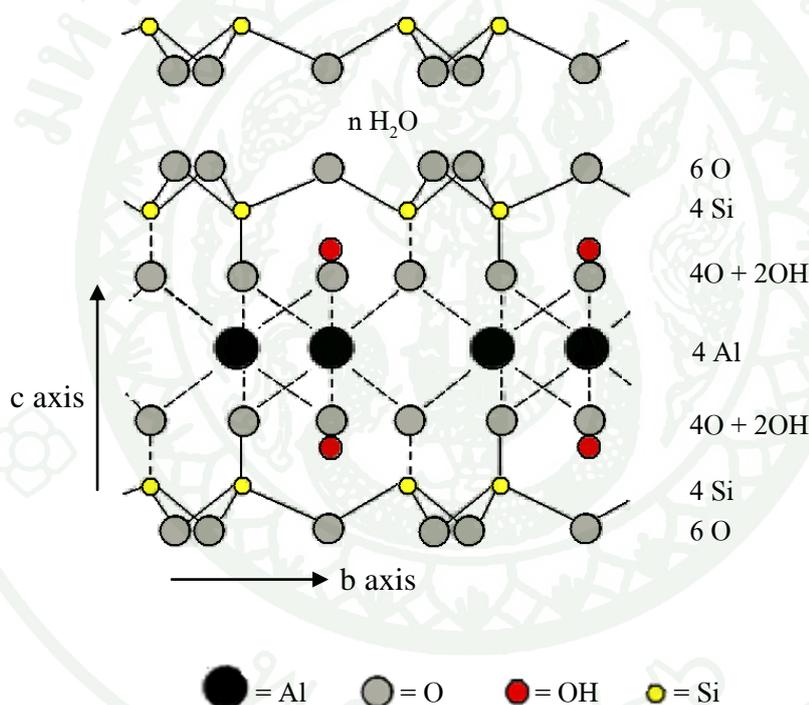
- (1) มีแคตไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น โดยค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (CEC) ของสเมกไทต์จะขึ้นอยู่กับชนิดและแหล่งที่พบตามธรรมชาติ
- (2) มีสมบัติการดูดซับที่ดี
- (3) สามารถบวมตัวในน้ำและตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำได้ดี
- (4) มีพื้นที่ผิวสูงมากทำให้สเมกไทต์สามารถเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชันกับสารอินทรีย์และพอลิเมอร์ได้หลายชนิด

## เบนทอไนต์

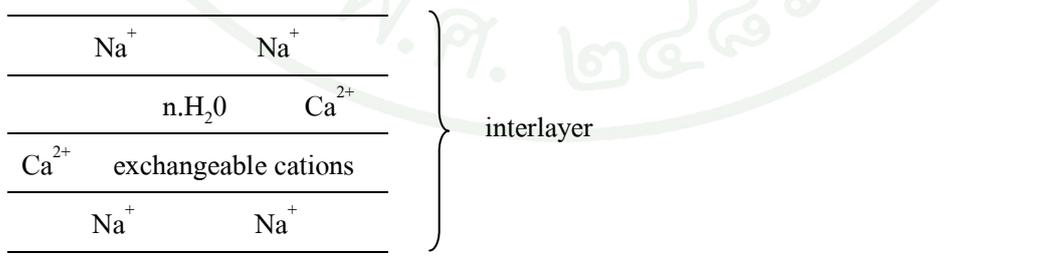
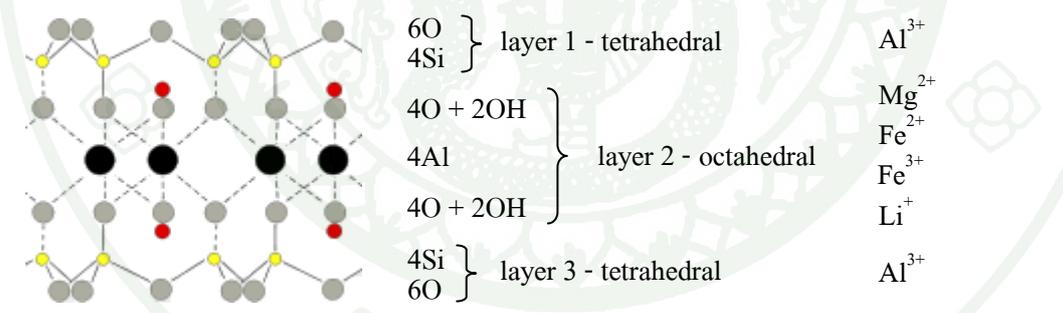
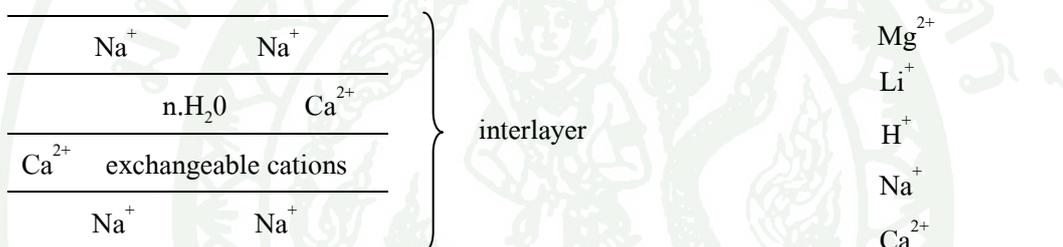
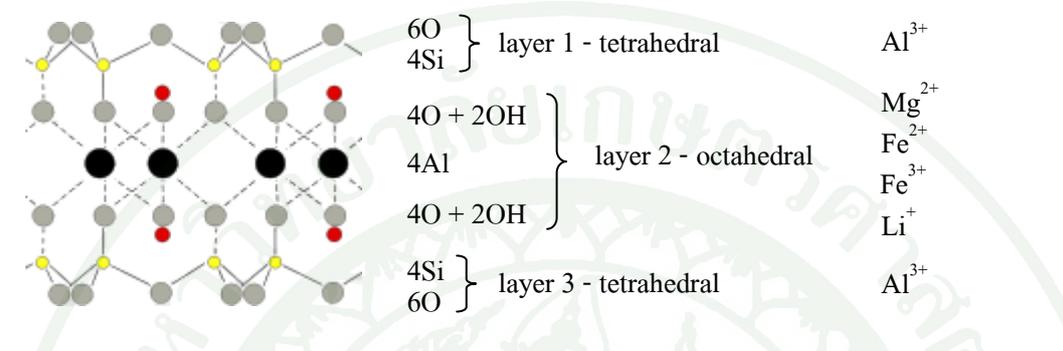
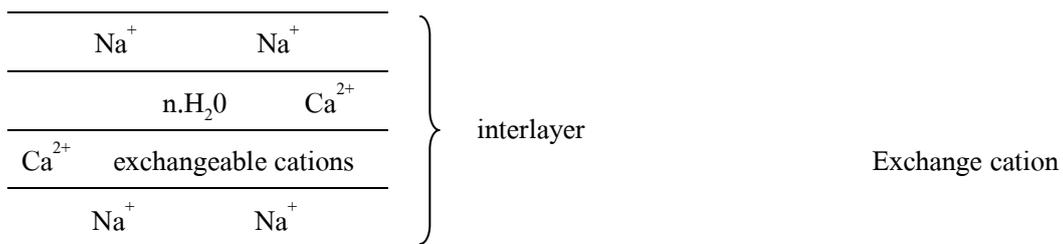
เบนทอไนต์ เป็นแร่ดิน (clay) ซึ่งประกอบด้วยแร่สเมกไทต์เป็นส่วนใหญ่ มีโครงสร้างเป็นอะลูมิโนซิลิเกต ชนิดเป็นแผ่น และเป็นชั้น ๆ ในโครงสร้างย่อย 1 หน่วย ประกอบด้วยชั้นออกทะฮีดรัล ของ  $Al_2O_3$  แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นเททระฮีดรัลของ  $SiO_4^{4-}$  2 ชั้น โดยอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในชั้นออกทะฮีดรัลจะเป็นส่วนหนึ่งของชั้นซิลิเกตด้วย สำหรับในชั้นเททระฮีดรัล  $Si^{4+}$  อาจถูกแทนที่ด้วย  $Al^{3+}$  ได้และ  $Al^{3+}$  ในชั้นออกทะฮีดรัลก็อาจถูกแทนที่ด้วย  $Fe^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ด้วยเช่นกัน ทำให้ภายในชั้นแต่ละชั้นมีประจุเป็นลบ และมีแคตไอออนในช่องว่างระหว่างชั้นหรือ

เรียกว่าแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  รัศยาสมมูลของประจุ สูตรโครงสร้างตามทฤษฎีของเบนทอนไนต์คือ  $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ดังแสดงในภาพที่ 2

โดยทั่วไป แร่ดินกลุ่มสมกไทต์จะมีสูตรโครงสร้างแตกต่างไปจากทฤษฎี ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการแทนที่ของไอออนต่าง ๆ ในโครงสร้างทั้งในชั้นเตตระฮีดรัลและออกตะฮีดรัล การแทนที่ด้วยประจุที่ไม่เท่ากันทำให้ประจุของโครงสร้างเป็นลบ และเพื่อให้ประจุของโครงสร้างเป็นกลาง แคตไอออนจากภายนอกจะเข้ามาเกาะ เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  และ  $\text{H}^+$  หรือ  $\text{Li}^+$  แคตไอออนเหล่านี้เป็นแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ แร่ดินกลุ่มสมกไทต์จึงมีองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันมากมายดังตารางที่ 1 ภาพรวมของโครงสร้างสมกไทต์ ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 2 สูตรโครงสร้างตามทฤษฎีของแร่กลุ่มสมกไทต์  $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$   
ที่มา: Ross (1964)



ภาพที่ 3 ตำแหน่งและชนิดของแคตไอออนในชั้นต่างๆ รวมทั้งชนิดของแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้

ที่มา: Odom (1984)

ตารางที่ 1 สมบัติของกลุ่มต่างๆ และองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละกลุ่ม

	Tetrahedral	Octahedral	Exchangeable cation	Charge <sup>@</sup>
Pyrophyllite	Si <sub>8</sub>	Al <sub>4</sub>	-	-
Dioctahedral smectites:				
Montmorillonite	Si <sub>8</sub>	(Al, Mg) <sub>4</sub>	(Ca, Na, Mg)	0.2 – 0.6
Bedellite	(Si, Al) <sub>8</sub>	Al <sub>4</sub>	(Ca, Na, Mg)	0.2 – 0.6
Nontronite	(Si, Al) <sub>8</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	(Ca, Na, Mg)	0.2 – 0.6
Talc	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>6</sub>	-	-
Trioctahedral smectites :				
Saponite	(Si, Al) <sub>8</sub>	Mg <sub>6</sub>	(Ca, Na, Mg)	0.2 – 0.6
Hectorite	Si <sub>8</sub>	(Mg, Li) <sub>6</sub>	(Ca, Na, Mg)	0.2 – 0.6

<sup>@</sup>Negative charge per formula unit layer [O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]

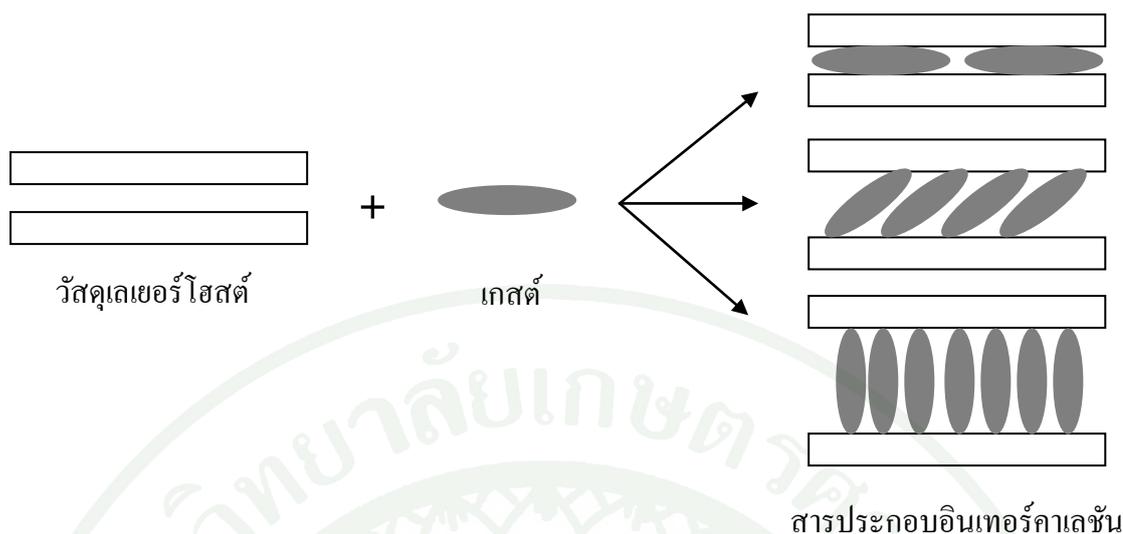
Trioctahedral – all 3 octahedral site (per unit cell) occupied by divalent cations

Dioctahedral – 2 of 3 octahedral site (per unit cell) occupied by trivalent ions

ที่มา: ชาญ (2534)

#### ปฏิกิริยาอินเทอร์คาลชัน (Intercalation reaction)

ปฏิกิริยาอินเทอร์คาลชัน หมายถึง ปฏิกิริยาการแทรกหรือใส่ guest ชนิดต่าง ๆ เช่น ไอออน โมเลกุล หรือพอลิเมอร์ เข้าไปอยู่ในช่องว่าง (มักมีขนาดระดับนาโนเมตร) ระหว่างชั้นภายใน โครงสร้าง เรียกว่า วัสดุโฮสต์โฮสต์ (layered host materials) โดยลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของ โฮสต์ไม่เปลี่ยนแปลง (ภาพที่ 4) สารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยานี้ เรียกว่า สารประกอบอินเทอร์คาลชันซึ่งเป็นวัสดุนาโนคอมโพสิต (nanocomposite materials) ชนิดหนึ่ง ด้วยวิธีการนี้ทำให้ได้ สารใหม่ที่มีโครงสร้างในระดับไมโครเมตรหรือเล็กกว่าซึ่งจะส่งผลให้สมบัติทางเคมีและกายภาพ เช่น การดูดซับ การเร่งปฏิกิริยา สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า หรือสมบัติอื่น ๆ เปลี่ยนแปลงไป ด้วย



ภาพที่ 4 ปฏิกริยาอินเทอร์คาเลชัน

ที่มา: นิธิมา (2545)

#### ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง (Solid-solid reaction)

ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างผงในสถานะของแข็ง ซึ่งได้รับความสนใจกันอย่างแพร่หลายไม่เฉพาะความสะดวกสบายในการทำปฏิกิริยาแต่ยังเป็นการเตรียมสารประกอบโดยไม่ต้องใช้สารละลายด้วย

การประยุกต์การแทรกสอดในสถานะของแข็ง (solid state intercalation) ถือได้ว่าเป็นวิธีใหม่ในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน ซึ่ง Ogawa *et al.* (1990) ได้ใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งในการแทรกสอดสารประกอบอินทรีย์ในสถานะของแข็งเข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์และมีรายงานการแทรกสอดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะซึ่งมีลิแกนด์ เช่น 4,4'-bipyridine (Khaorapapong *et al.*, 2000,2001) 1,2-di(4-pyridine)ethylene (Khaorapapong *et al.*, 2001) thioacetamine (Khaorapapong *et al.*, 2002) และ 8-hydroxyquinoline (Khaorapapong and Ogawa, 2007, 2008) เข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งที่สภาวะปกติ

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งเพื่อเตรียมสารประกอบอินเทอร์-คาเลชัน [Zn(8-hydroxyquinoline)<sub>2</sub>] ที่แทรกสอดอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์และนำสารที่ได้ไปศึกษาต่อ

#### การรวมแสงและการเรืองแสงของโมเลกุล (Molecular fluorescence and phosphorescence)

การเปล่งแสง (luminescence) ของสารบางชนิดเป็นปรากฏการณ์ที่ค่อนข้างพิเศษสามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้น ๆ ได้ ปัจจุบันมีการนำเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์มาใช้วิเคราะห์สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ได้อย่างดี และจัดว่าเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ให้สภาพไวสูง มีความเที่ยง ความแม่นยำ และจัดว่าเป็นวิธีเฉพาะ จึงได้รับความนิยมนำมาใช้วิเคราะห์ในงานประจำทั่วไป และงานวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อยๆ (trace analysis) สำหรับเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ถือว่าให้สภาพไวสูง

#### หลักการของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Principles of photoluminescence)

โฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (excitation – deexcitation process) โดยมีการดูดกลืนและให้โฟตอนออกมา เนื่องจากกระบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งขันกัน ดังนั้น อัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้จึงมีความสำคัญ

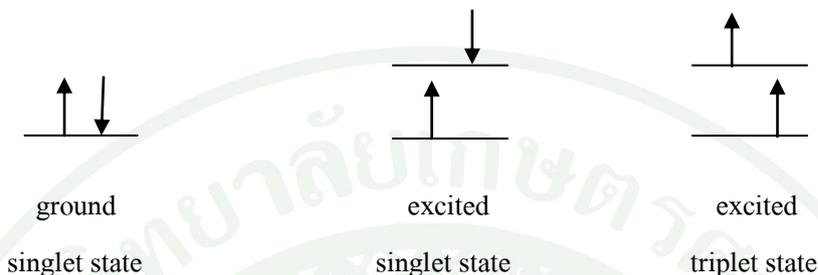
ถ้าให้มัลติพลีซิตี (multiplicity) ของโมเลกุลเป็น  $M$  ซึ่งแสดงถึงโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล (orbital angular momentum) ของแต่ละสถานะ (state) และเกี่ยวข้องกับสปิน (spin) ดังสมการ

$$M = 2s + 1$$

$s$  คือ เลขควอนตัมสปิน (spin quantum number) ของโมเลกุล เป็นผลรวมของสปินของอิเล็กตรอนในโมเลกุล สำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่  $s = 0$  เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ดังนั้น สถานะที่มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งเรียกว่าสถานะพื้น อิเล็กตรอนจะต้องอยู่เป็นคู่ (pair) โดยมีสปินตรงกันข้าม ดังนั้น

$$s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

เมื่อ  $s = 0$  จะได้ว่า  $M = 2(0) + 1 = 1$  เรียกว่า singlet state หรือ singlet electronic state และให้ ground singlet state เป็น  $S_0$  สำหรับ  $S_1$  และ  $S_2$  จะหมายถึง singlet state ที่ 1 และที่ 2 ตามลำดับ (first and second excited singlet state)



ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนหนึ่งมีโอกาสที่จะเปลี่ยนสปินกลับด้าน (reverse spin) ดังนั้น

$$s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$M = (2 \times 1) + 1 = 3 \text{ เรียกว่า triplet state}$$

เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้นการที่โมเลกุลจะกลับลงมาสู่สถานะพื้นนั้นจะมีกลไกต่าง ๆ เกิดขึ้นหลายขั้นตอน เช่น

- กระบวนการ vibrational relaxation (VR) คือ กระบวนการลด vibrational energy ที่เกินเมื่อโมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้นที่สอง ( $S_2$ ) จะเกิดการลดระดับพลังงานของ vibrational energy เพื่อกลับสู่สถานะกระตุ้นแรก ( $S_1$ )

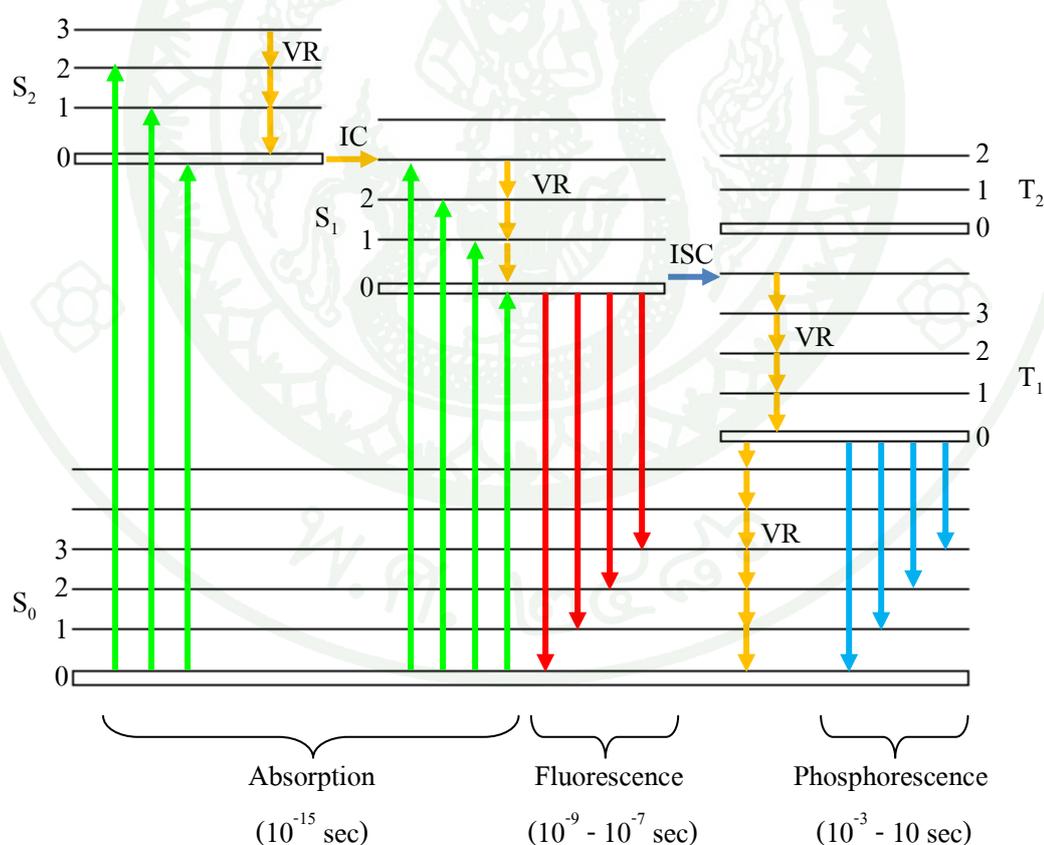
- กระบวนการ internal conversion (IC) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลเกิดการลดระดับพลังงานใน  $S_2$  จนมีระดับพลังงานต่ำสุดเท่ากับพลังงานสูงสุดใน  $S_1$  จะเปลี่ยนสถานะจาก  $S_2$  เป็น  $S_1$

- กระบวนการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ คือ กระบวนการที่โมเลกุลลดระดับพลังงานลงมาสู่ระดับพลังงานใน  $S_1$  ที่มีพลังงานต่ำแล้วจะเกิด deexcited ไปสู่สถานะพื้น ( $S_0$ ) โดยมีการให้โฟตอน

- กระบวนการ intersystem crossing (ISC) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อ โมเลกุลกำลังอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอาจเกิดสปินกลับด้านทำให้ค่า spin multiplicity เปลี่ยนจาก 1 เป็น 3 โมเลกุลนั้นจะเปลี่ยนจาก singlet state ไปเป็น triplet state โดยที่กระบวนการนี้ไม่มีการให้รังสีออกมา (non – radiative transfer)

- กระบวนการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์ คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากการเปลี่ยนสถานะเป็น triplet state ที่มีพลังงานสูงจะเกิดกระบวนการ VR เพื่อลดพลังงานให้เป็น triplet state แรก ( $T_1$ ) ที่มีพลังงานต่ำสุด แล้วเกิดกระบวนการลดระดับพลังงานจาก  $T_1$  ไปยัง  $S_0$  โดยมีกรให้โฟตอน

เพื่อให้เห็นกระบวนการกระตุ้นเนื่องจากการดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสีสามารถแสดงได้ง่าย ๆ โดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี  
ที่มา: แม้น (2535)

## ออกซิเจนในน้ำ (Dissolved oxygen)

ออกซิเจนในน้ำมีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของสัตว์และพืชในน้ำ ปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำเป็นเครื่องบ่งชี้คุณภาพของน้ำในแหล่งนั้น ถ้าหากออกซิเจนมีปริมาณน้อยมากแสดงว่าน้ำเสีย ทำให้สิ่งมีชีวิตต่าง ๆ อยู่ไม่ได้ ออกซิเจนที่ละลายอยู่ในน้ำ มาจากอากาศเป็นแหล่งสำคัญ ปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันบรรยากาศ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ออกซิเจนละลายได้น้อยลงแต่ถ้าความดันบรรยากาศสูงขึ้นจะละลายได้มากขึ้น

## ออกซิเจนเซ็นเซอร์ (Oxygen sensor)

ในยุคปัจจุบันเราไม่อาจปฏิเสธได้เลยว่าเทคโนโลยีเซ็นเซอร์ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญต่อวิถีชีวิตของมนุษย์เราอย่างมาก เนื่องจากความนิยมอย่างแพร่หลายในการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาเป็นองค์ประกอบในเครื่องมือเครื่องใช้ และอุปกรณ์ต่างๆ มากมายหลากหลายรูปแบบ โดยมุ่งเน้นในการช่วยอำนวยความสะดวกและความปลอดภัยได้อย่างเหมาะสมต่อความต้องการของผู้ใช้งาน ทั้งยังช่วยเพิ่มมูลค่าทางการตลาดและความสามารถในการแข่งขันในตลาดทั้งในและต่างประเทศได้ ส่งผลให้การวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับเทคโนโลยีนั้นมีความก้าวหน้าและเติบโตอย่างรวดเร็ว

เซ็นเซอร์ คือ อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ตรวจวัดปริมาณของตัวแปรต่าง ๆ ที่เราต้องการทราบค่า เช่น อุณหภูมิ การเคลื่อนที่ แสงสว่าง เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการตรวจวัดปริมาณออกซิเจนหรือออกซิเจนเซ็นเซอร์

ออกซิเจนเซ็นเซอร์ หรือตัววัดสัญญาณค่าออกซิเจนในสถานะแก๊สหรือของเหลว มีความสำคัญในการนำไปประยุกต์ในด้านสิ่งแวดล้อม อุตสาหกรรมและทางการแพทย์ ได้มีการพัฒนาเซ็นเซอร์เชิงแสง (optical sensor) ขึ้นสำหรับการตรวจวัดออกซิเจนในน้ำซึ่งมีข้อดีกว่าเซ็นเซอร์แบบอื่น ๆ เช่น ไม่ต้องใช้ขั้วอ้างอิง (reference electrode) ไม่มีการรบกวนจากสนามแม่เหล็ก (electromagnetic field) โดยทั่วไปเซ็นเซอร์เชิงแสงอาศัยหลักการที่โมเลกุลของออกซิเจนทำให้ความเข้มของการวาวแสงของสารที่มีสมบัติวาวแสง (fluorophore) ลดลง (ออกซิเจนทำให้เกิด quenching หรือออกซิเจนเป็น quencher)

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Amao *et al.* (2000) เตรียมและศึกษาสมบัติเชิงแสงทางกายภาพและเชิงเคมี ของ aluminium 2,9,16,23-tetraphenoxy-29H และ 31H-phthalocyanime hydroxide [AIPc(OH)] บนฟิล์มพอลิสไตรีน เพื่อการตรวจวัดปริมาณออกซิเจน พบว่า ความเข้มของการวาวแสงของ optical oxygen sensor [AIPc(OH)] บนฟิล์มพอลิสไตรีนลดลง เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน จากอัตราส่วน  $I_0/I_{100}$  พบว่า ความไวในการตรวจวัดมีค่าเท่ากับ 1.04 และจากการพล็อตกราฟตามสมการ Ster-Volmer พบว่า กราฟมีแนวโน้มเป็นเส้นตรงในช่วงที่ออกซิเจนมีความเข้มข้นต่ำ (~10%) และมีค่าคงที่ของ Stern-Volmer ( $K_{SV}$ ) เท่ากับ  $2.4 \times 10^{-3}$

Hamada *et al.* (1993) ศึกษาพัฒนา organic electroluminescent (EL) device จากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ 8-hydroxyquinoline (q) ( $Znq_2$ ,  $Beq_2$ ,  $Mgq_2$ ,  $ZnMq_2$ ,  $BeMq_2$  และ  $AlPrq_3$ ) ซึ่งเปล่งแสงเป็นแสงสีเขียวหรือสีเหลือง พบว่าสารประกอบเหล่านี้ให้ค่าความเข้มของการเปล่งแสงมากกว่า  $3000 \text{ cd/m}^2$  โดยเฉพาะ  $Znq_2$  ให้ค่าความเข้มของการเปล่งแสงสูงถึง  $16200 \text{ cd/m}^2$

Hopkins *et al.* (1996) เตรียมวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โวลูมิเนสเซนส์ (electroluminescent materials) คือ aluminum และ zinc metallo-8-hydroxyquinolates เทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนชนิดเดียวกันแต่ไม่มีการเติมหมู่แทนที่ในลิแกนด์ 8-hydroxyquinoline โดยการนำสารประกอบเชิงซ้อนทำเป็นฟิล์มแผ่นบางด้วยการ dope ลงไปในสารละลายของ poly(N-vinylcarbazole) หรือ PVK แล้วทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติในด้าน absorbance, photoluminescence และ electroluminescence และจากข้อมูลในด้าน electroluminescence พบว่า ITO/Al(QS)<sub>3</sub>-PVK/aluminum และ ITO/Zn(QS)<sub>2</sub>-PVK/aluminum มีสมบัติ diode-like electrical

Khaorapapong *et al.* (2001, 2002, 2006, 2007, 2008) ศึกษาการแทรกสอดสารอินทรีย์และอินทรีย์เข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบอินเทอร์คาลชันในระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ โดยคาดว่าจะนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ได้ เช่น คະຕະລິສ្ត ฟูโตอิเล็กโทรเคมี เป็นต้น การศึกษาในแต่ละปีมีดังนี้

ปี 2001 ได้ทำการแทรกสอด 4,4'-bipyridine และ 1,2-di(4-pyridine)ethylene เข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของโคบอลต์ (II), นิกเกิล (II), คอปเปอร์ (II)-มอนต์มอริลโลไนต์ โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง

ปี 2002 ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (III) หรือ Alq<sub>3</sub> ซึ่งได้มีรายงานก่อนหน้านี้ว่าสารนี้มีศักยภาพในการใช้เป็น organic light-emitting device ผู้วิจัยกลุ่มนี้ได้เตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลชันในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์ โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ระหว่างอลูมิเนียม-มอนต์มอริลโลไนต์ (Al-montmorillonite) และ อลูมิเนียม-ซินเทติกแซบพอนไนต์ (Al-synthetic saponite หรือ Sumecton) กับ 8-hydroxyquinoline ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ความเข้มของการวาวแสงของ Alq<sub>3</sub>-Sumecton นั้นดีกว่าของ Alq<sub>3</sub>-montmorillonite

ปี 2006 ศึกษาการดูดซับ Li<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> และ Mn<sup>2+</sup> ภายในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์โดยทำปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนที่อุณหภูมิห้องระหว่างสารละลายคลอไรด์ของ Li<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> และ Mn<sup>2+</sup> กับมอนต์มอริลโลไนต์

ปี 2007 ศึกษาการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาลชันในช่องว่างระหว่างชั้นของโซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ทำการแลกเปลี่ยนกับไอออนโลหะ (Li<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) เป็น M<sup>n+</sup>-montmorillonites กับ 8-hydroxyquinoline โดยใช้ปฏิกิริยาของแข็งกับของแข็ง ที่อุณหภูมิห้อง และจากการศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบอินเทอร์คาลชัน พบว่า สารประกอบอินเทอร์คาลชัน Zn-montmorillonite-8Hq ให้ความเข้มของการวาวแสงสูงที่สุดเมื่อเทียบกับสารประกอบอินเทอร์คาลชันอีกสองชนิด

ปี 2008 ศึกษาการเกิดสารประกอบอินเทอร์คาลชัน Znq<sub>2</sub> ในช่องว่างระหว่างชั้นของสเมกไทต์ (ซินเทติกแซบพอนไนต์ และมอนต์มอริลโลไนต์) โดยปฏิกิริยาของแข็งกับของแข็ง และศึกษาสมบัติการวาวแสง พบว่า Znq<sub>2</sub>-ซินเทติกแซบพอนไนต์ ให้ความเข้มของการวาวแสงสูงกว่า Znq<sub>2</sub>-มอนต์มอริลโลไนต์

คณะผู้วิจัยดังกล่าวได้ยื่นขออนุญาตเกิดสารประกอบอินเทอร์คาลชันที่เตรียมได้ โดยเทคนิคการหักเหของรังสีเอกซ์แบบผง อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์ธาตุ CHN และการวิเคราะห์ด้วย TG-DTA

Meier *et al.* (1995) เตรียมวัสดุชนิดใหม่ในการพัฒนาเป็น oxygen sensor โดยการ encapsulate สารประกอบเชิงซ้อน ruthenium bipyridyl ในโครงสร้างของ zeolite Y ทำเป็น sensor membrane แล้วศึกษาการตอบสนองต่อออกซิเจน โดยวัดการเปลี่ยนแปลงของการวางแสง ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ที่มีความดันของออกซิเจน 0-760 Torr และพบว่าตรวจวัดได้ดีที่ 0-200 Torr

Ogawa *et al.* (1989) เตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชันของมอนต์มอริลโลไนต์กับ สารอินทรีย์ โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง โดยใช้ acrylamide และ methacrylamide เป็นเกสต์ พบว่าใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียงไม่กี่นาที

Ontam *et al.* (2006) ศึกษาการแทรกสอดโซเดียมซัลไฟด์ในช่องว่างระหว่างชั้นของ มอนต์มอริลโลไนต์ โดยปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็ง ระหว่าง  $Cd^{2+}$ -montmorillonite และ  $Zn^{2+}$ -montmorillonite กับ  $Na_2S$  ณ อุณหภูมิห้อง เนื่องจาก CdS nanomaterial เป็นสารกึ่งตัวนำที่ใช้ เป็นวัสดุในอุปกรณ์เปล่งแสงภายใต้การกระตุ้นทางไฟฟ้า แต่คณะผู้วิจัยพบว่าความสามารถในการ เปล่งแสงของ CdS และ ZnS ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์มีค่าต่ำ เนื่องจาก ธาตุเหล็กที่เจือปนอยู่ในมอนต์มอริลโลไนต์

Xiong *et al.* (2006) ศึกษา dissolved oxygen sensor แบบ dynamic quenching ของ สารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียม ที่เคลือบบน silica-Ni-P ซึ่ง silica-Ni-P เตรียมได้จากวิธี dip-coating บนแผ่น 200 mesh copper-screen พบว่า สารประกอบของรูทีเนียมที่ใช้ คือ tris(2,2'-bipyridine) ruthenium dichloride มีความไวต่อออกซิเจน เมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ความเข้มของการวางแสงของสารประกอบลดลง เซ็นเซอร์ที่เตรียมได้มีสมบัติเคมีเชิงแสงที่ดี สามารถใช้ซ้ำได้และมีความเสถียรต่อแสง

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

1. เครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ แบบผง (Powder X-ray diffractometer, Rigaku model TTRAXII)
2. เครื่องวิเคราะห์ธาตุ C H และ N (CHN analyser, LECO model CHNS-932)
3. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Perkin Elmer model System 2000 FTIR)
4. เครื่องเทอร์มอแกรวิเมตริก (Thermogravimetric Analyzer, Perkin Elmer model TGA7)
5. เครื่องลูมิเนสเซนซ์ สเปกโทรมิเตอร์ (Luminescence spectrometer, Perkin Elmer model LS55)
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, LEO Electron microscopy model 1450 VP)
7. เครื่องคอมแพคยูวีแลมป์ (Compact UV Lamp, UVP model UVGL-25)
8. เครื่องควบคุมการไหลผ่านของแก๊ส (Mass flow controller, AALBORG<sup>®</sup>)
9. เครื่องอบด้วยความร้อน
10. เครื่องชั่งละเอียด
11. สไลด์และแผ่นพลาสติกพอลิสไตรีน
12. เครื่องแก้วและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองทางเคมี

### สารเคมี

1. แคลเซียมเบนทอไนต์ จาก อ.ชัยบาดาล จ.ลพบุรี
2. 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน บริษัท ยูนิวาร์ (8-hydroxyquinoline; C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON, Univar)
3. ซิงค์คลอไรด์ บริษัท คาร์โล เออร์บา (Zinc chloride; ZnCl<sub>2</sub>, Carlo Erba)
4. คลอโรฟอร์ม บริษัท บีดีเอส (Chloroform; CHCl<sub>3</sub>, BDH)
5. ทอลูอีน บริษัท แลป-สแกน (Toluene; C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, Lab-scan)
6. เฮกเซน บริษัท มาลลินครอดท์ (Hexane; C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Mallinckrodt)

7. เมทานอล บริษัท คาร์โล เออร์บา (Methanol;  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Carlo Erba)
8. เอทานอล บริษัท เมิร์ก (Ethanol;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Merck)
9. ซิลเวอร์ไนเตรต บริษัท คาร์โล เออร์บา (Silver nitrate;  $\text{AgNO}_3$ , Carlo Erba)
10. พอลิสไตรีน บริษัท แอลดริช (Polystyrene;  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , Aldrich)
11. ซิลิโคน KE200:CX200\* บริษัท ชิน-เอตซุ (Silicone KE200:CX200, Shin-Etsu)
12. แก๊สไนโตรเจน บริษัท แพรกซ์แอร์ (Nitrogen gas, Praxair)
13. แก๊สออกซิเจน บริษัท แพรกซ์แอร์ (Oxygen gas, Praxair)
14. น้ำจืดไอออน (deionized water หรือ DI water)

หมายเหตุ \* ซิลิโคน KE200:CX200 เป็นชื่อทางการค้า ซึ่งไม่ได้เปิดเผยสูตรที่แน่นอน

### วิธีการ

#### 1. การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลชัน $[\text{Zn}(\text{8-hydroxyquinoline})_2]$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ หรือ $\text{Znq}_2$ -เบนทอไนต์

##### 1.1 การแลกเปลี่ยนไอออน $\text{Ca}(\text{II})$ -เบนทอไนต์ เป็น $\text{Zn}(\text{II})$ -เบนทอไนต์

1.1.1 นำ  $\text{Ca}(\text{II})$ -เบนทอไนต์ มาล้างให้สะอาดเพื่อกำจัดเศษซากที่ไม่ต้องการออกให้หมด โดยใช้น้ำจืดไอออน และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.1.2 นำมาบดละเอียด

1.1.3 นำ  $\text{Ca}(\text{II})$ -เบนทอไนต์ ที่บดละเอียดมาร้อนผ่านตะแกรงที่มีช่องขนาด 90 ไมโครเมตร แล้วผสมกับสารละลายซิงค์คลอไรด์ ที่มีความเข้มข้น 1 M โดยใช้อัตราส่วนซิงค์คลอไรด์ ต่อ  $\text{Ca}(\text{II})$ -เบนทอไนต์ 10  $\text{cm}^3$  ต่อ 1 กรัม คนสารผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.1.4 ล้างเบนทอไนต์ในข้อ 1.1.3 ซึ่งเปลี่ยนเป็น  $\text{Zn}(\text{II})$ -เบนทอไนต์แล้ว จนหมดคลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) โดยทดสอบกับ 5% ซิลเวอร์ไนเตรต

1.1.5 อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บในตู้ดูดความชื้น

## 1.2 การเตรียม Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

1.2.1 นำ Zn(II)-เบนทอไนต์ จากข้อ 1.1.5 มาผสมกับ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน โดยใช้ อัตราส่วน 1:2 โดยโมล แล้วบดจะได้สารสีเขียว บดต่อจนสีของสารที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ใช้เวลาประมาณ 10-15 นาที

1.2.2 ล้าง 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนที่เกินพ้อออกโดยใช้เอทานอล และล้างอีก 2-3 ครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มี 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาหลงเหลืออยู่

1.2.3 นำสารประกอบอินเทอร์คัลเลชันที่เตรียมได้ไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยเอทานอลออกจนหมดแล้วเก็บในตู้ดูดความชื้น ก่อนนำไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ

## 2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

### 2.1 การศึกษา Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ โดยใช้เทคนิค เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชันแบบผง

การศึกษา XRD pattern ของเบนทอไนต์ใช้ CuK<sub>α</sub> เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 1.542 Å ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 50 kV กราด (scan) ในช่วงมุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 1.00 – 20.00 องศา ใช้ความเร็วในการกราด (scan speed) 2.400 องศาต่ออนาที จังหวะที่กราด (scan step) 0.020 องศา

### 2.2 การศึกษาการสั่นของพันธะใน Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ โดยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

การเตรียมตัวอย่างใช้เทคนิค KBr-pellet โดยนำ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์มาบดให้เข้ากันกับ โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปอัดให้แน่น จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ที่ช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm<sup>-1</sup>

### 2.3 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C และ N ใน Zn(II)-เบนทอไนต์และZnq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

การศึกษปริมาณ C และ N ใน Zn(II)-เบนทอไนต์และ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ โดยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ CH และ N ทำการตรวจสอบความถูกต้องของเครื่องมือ (calibration) ด้วยการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ C H N และ S ใน sulfamethazine จากนั้นนำตัวอย่างประมาณ 2.0 มิลลิกรัม มาบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้แห้ง แล้วนำมาวิเคราะห์ตัวอย่างละ 3 ครั้ง

### 3. การใช้ $Znq_2$ -เบนทอไนด์เตรียมเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ เพื่อนำไปทดลองวัดปริมาณแก๊สออกซิเจนที่ละลายในน้ำ (DO sensor)

#### 3.1 การเตรียมและทำความสะอาดแผ่นพลาสติกพอลิสไตรีน

3.1.1 ตัดแผ่นพลาสติกให้มีขนาด  $1.4 \times 3.0$  เซนติเมตร

3.1.2 ทำความสะอาดแผ่นพลาสติกด้วยน้ำยาล้างจาน

3.1.3 แช่แผ่นพลาสติกในสารละลายผสมระหว่าง เอทานอล:น้ำขจัดไอออน

อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.1.4 ล้างด้วยน้ำขจัดไอออนอีกครั้งหนึ่ง

3.1.5 อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

3.2 การเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์ เป็นการนำ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์มาเคลือบบนแผ่นพลาสติกให้มีลักษณะเป็นฟิล์ม ทดลองใช้พอลิเมอร์ 2 ชนิด เป็นสารช่วยยึดติด (binder) และเป็นตัวกลางทำกระจาย (dispersion medium) คือ พอลิสไตรีนและซิลิโคน KE200:CX200

#### 3.2.1 การเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์โดยใช้พอลิสไตรีน

3.2.1.1 เตรียมสารละลายพอลิสไตรีนเหลวชั้น โดยใช้พอลิสไตรีน 0.2 กรัม ละลายในทอลูอิน 1 ซม<sup>3</sup> เพื่อใช้เป็นสารช่วยยึดติดและตัวกลางทำกระจายสารประกอบอินเทอร์คาลเซชัน

3.2.1.2 นำพอลิสไตรีนเหลวชั้นที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.1.1 มาผสมกับ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์ จนเข้ากันดี (อัตราส่วนที่เหมาะสมคือ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์:พอลิสไตรีน เท่ากับ 0.2 กรัม:0.2 กรัม หรือ 1:1 โดยน้ำหนัก)

3.2.1.3 นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.1.2 เคลือบบนแผ่นพลาสติกที่เตรียมไว้ในข้อ 3.1.5

3.2.1.4 ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 คืนก่อนนำไปใช้

### 3.2.2 การเตรียมฟิล์มเซินเซอร์โดยใช้ซิลิโคน KE200:CX200

3.2.2.1 เตรียมสารละลายซิลิโคน โดยใช้ซิลิโคน KE200 ผสมกับ CX200 อัตราส่วน 10:1 โดยน้ำหนัก

3.2.2.2 นำซิลิโคน KE200:CX200 ที่ผสมเข้ากันดีแล้วจากข้อ 3.2.2.1 ผสมกับ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ 0.2 กรัม แล้วคนให้เข้ากัน

3.2.2.3 นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.2.2 เคลือบบนแผ่นพลาสติกให้มีลักษณะเป็นฟิล์ม

3.2.2.4 ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 คืนก่อนนำไปใช้

### 3.3 การเตรียมน้ำตัวอย่าง

3.3.1 ผ่านแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนลงในน้ำจืดไอออนที่มีปริมาตร 100 ซม<sup>3</sup> ซึ่งบรรจุอยู่ในขวดรูปกรวยเป็นเวลา 30 นาที โดยใช้เครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส ใช้อัตราการไหลสูงสุดของแก๊สเท่ากับ 500 ซม<sup>3</sup>/นาที แต่ละขวดมีอัตราส่วนแก๊สออกซิเจนต่อแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในตารางที่ 2

3.3.2 ถ่ายน้ำตัวอย่างที่เตรียมได้ใส่ขวดขนาดเล็ก ปิดฝาให้มิดชิดก่อนนำไปวัด การวางแสดง

ตารางที่ 2 อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจน

ขวดที่	อัตราการไหล (ซม <sup>3</sup> /นาที)		%O <sub>2</sub> โดยปริมาตร
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	0	500	0
2	50	450	10
3	100	400	20
4	150	350	30
5	200	300	40
6	250	250	50
7	300	200	60
8	400	100	80
9	500	0	100

#### 4. การศึกษา $Znq_2$ -เบนทอไนด์ฟิล์มชั้นเซออร์โดยใช้เทคนิคเทอร์มोगราวิเมตริก

นำ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์ที่เป็นผงและ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์ฟิล์มชั้นเซออร์ที่ใช้พอลิซิสไตรีนและ ซิลิโคน KE200:CX200 ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์มोगราวิเมตริก เพื่อศึกษาการสลายตัวของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 20  $cm^3$  ต่อ นาที

#### 5. การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มชั้นเซออร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

นำฟิล์มชั้นเซออร์ที่เตรียมได้ไปเคลือบด้วยโลหะทองเพื่อให้ฟิล์มมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากนั้นนำไปศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

#### 6. การศึกษาการวางแสงของ $Znq_2$ -เบนทอไนด์ ด้วยเครื่องคอมแพคยูวีแลมป์

นำ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์ ที่เตรียมเสร็จแล้วจากข้อ 1.2 มากระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นช่วงอัลตราไวโอเล็ต (คอมแพคยูวีแลมป์ ความยาวคลื่น 254/365 นาโนเมตร) แล้วสังเกตการเปลี่ยนแปลง

#### 7. การนำฟิล์มชั้นเซออร์ไปวัดปริมาณแก๊สออกซิเจนในน้ำโดยวิธีวัดการวางแสง

นำฟิล์มชั้นเซออร์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.2.1 และ 3.2.2 วางลงในคิวดสำหรับศึกษาด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ จากนั้นค่อย ๆ เทน้ำตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ 3.3 ลงในคิวดที่วางฟิล์มชั้นเซออร์ไว้แล้ว ปิดฝาให้สนิทแล้วทิ้งไว้ประมาณ 2 นาที กระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 420 และ 396 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มชั้นเซออร์ที่ใช้พอลิซิสไตรีนเป็นและฟิล์มชั้นเซออร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 ตามลำดับ นำไปวิเคราะห์การวางแสงด้วยเครื่องลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร การวัดการวางแสงใช้น้ำตัวอย่างที่มีปริมาณแก๊สออกซิเจนจากน้อยไปมาก (0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80% และ 100%)

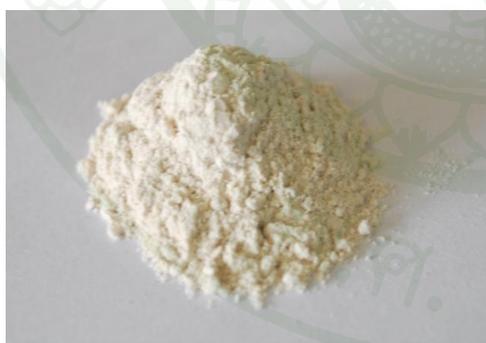
## ผลและวิจารณ์

### ผลการทดลอง

สารประกอบเชิงซ้อน  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  เป็นที่รู้จักกันดีในสูตร  $Znq_2$  ในงานวิจัยนี้จึงใช้  $Znq_2$  แทน  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$

#### 1. ผลการเตรียม $Znq_2$ ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ( $Znq_2$ -เบนทอไนต์)

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คัลเลชัน  $Znq_2$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งโดยดัดแปลงมาจากวิธีของ Khaorapapong *et al.* (2008) ซึ่งใช้ Na(I)-สเมกไทต์ เป็นสารตั้งต้น แต่ในงานวิจัยนี้ใช้ Ca(II)-เบนทอไนต์ เป็นสารตั้งต้น พบว่า สารผสมเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเขียวดงภาพที่ 6 ซึ่งแสดงว่ามีการเกิดปฏิกิริยาและจากหลักฐานอื่น ๆ เช่น การศึกษาด้วย เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชัน การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C:N และการวิเคราะห์การสั่นของพันธะด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ยืนยันว่า มี  $Znq_2$  เกิดขึ้นในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

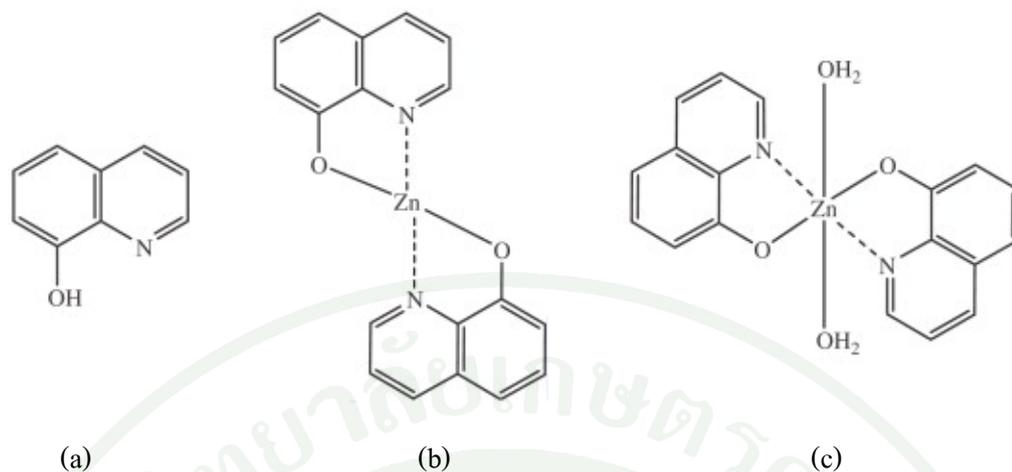


(a)



(b)

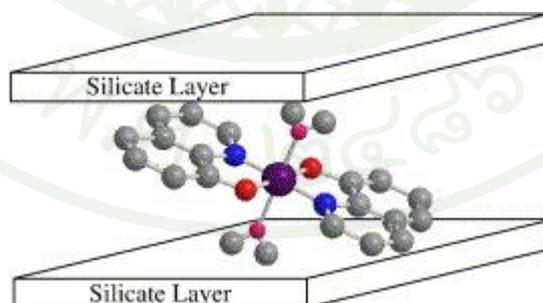
ภาพที่ 6 ลักษณะของ Zn(II)-เบนทอไนต์ ก่อนทำปฏิกิริยา (a) และหลังทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (b)



ภาพที่ 7 สูตรโครงสร้าง 8-hydroxyquinoline (a) anhydrous bis(8-hydroxyquinolino)zinc(II) (b) diaquo bis(8-hydroxyquinolino)zinc(II) (c)

Tackett and Sawyer (1964) ได้เสนอลักษณะ โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  ดังภาพที่ 7b และ 7c ซึ่งมีการจัดเรียงตัวแบบ trans

Khaorapapong *et al.* (2007) นำเสนอการจัดเรียงตัวของ  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2(H_2O)_2]$  ในโครงสร้างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ดังภาพที่ 8 ซึ่งทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์เกิดการขยายตัว

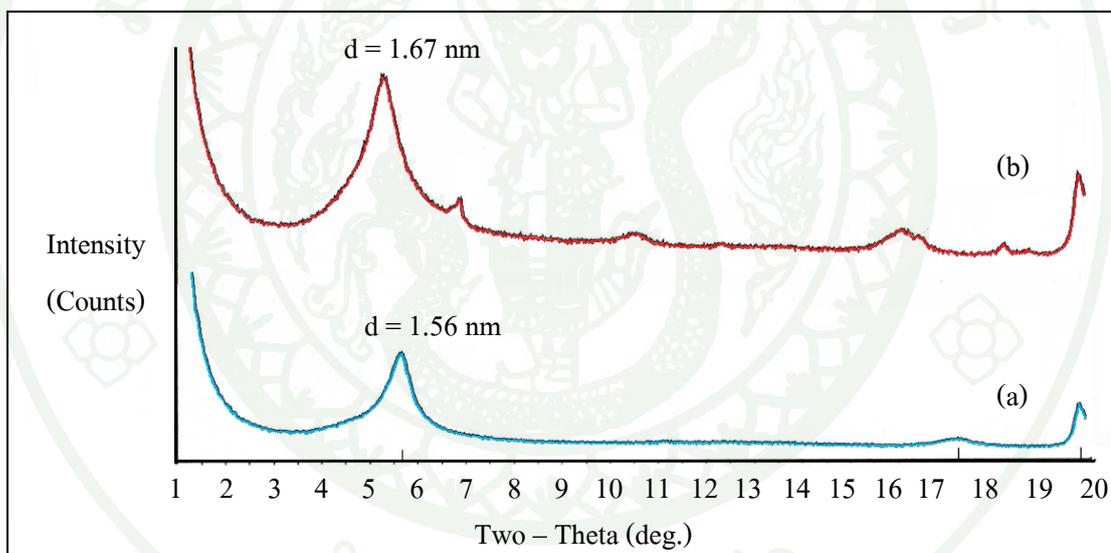


ภาพที่ 8 ลักษณะการแทรกสอดของ  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2(H_2O)_2]$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์

ที่มา: Khaorapapong (2007)

## 2. ผลการวิเคราะห์ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ด้วยเทคนิค เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรคชันแบบผง

ผลการวิเคราะห์ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ด้วยเทคนิคเอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรคชันแบบผง เปรียบเทียบกับ Zn(II)-เบนทอไนต์ แสดงในภาพที่ 9 พบว่า ค่า basal spacing (*d*) ของเบนทอไนต์เพิ่มขึ้นจาก 1.56 นาโนเมตร ( $2\theta = 5.7$ ) เป็น 1.67 นาโนเมตร ( $2\theta = 5.3$ ) หลังทำปฏิกิริยากับ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน นอกจากนี้ XRD pattern ของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ (ภาพที่ 9b) ยังมีพีกของลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ที่  $2\theta$  ประมาณ 7, 10.5 และ 16 ซึ่งพีกเหล่านี้ไม่ปรากฏใน XRD pattern ของ Zn(II)-เบนทอไนต์ (ภาพที่ 9a) การที่ basal spacing ของเบนทอไนต์เพิ่มขึ้นเป็นการยืนยันว่าเกิด Znq<sub>2</sub> ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khaorapapong *et al.* (2008) Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้จึงน่าจะมีสูตรเป็น  $[\text{Zn}(8\text{-hydroxyquinoline})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

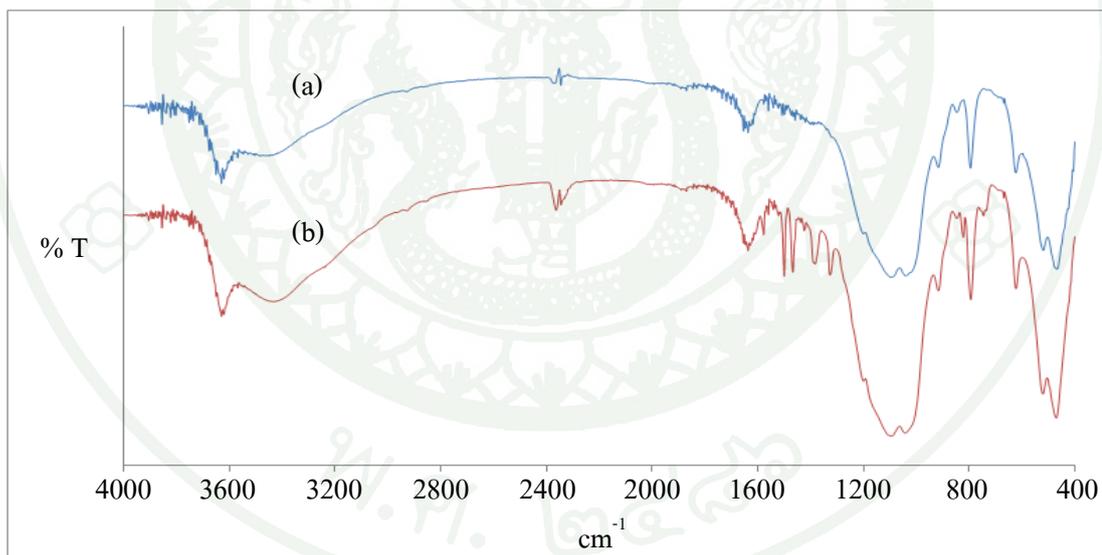


ภาพที่ 9 XRD pattern ของ Zn(II)-เบนทอไนต์ ก่อนทำปฏิกิริยา (a) และหลังทำปฏิกิริยากับ ลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (b)

### 3. ผลการวัดการสั่นของพันธะใน $Znq_2$ -เบนทอไนต์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

ภาพที่ 10 เปรียบเทียบลักษณะอินฟราเรดสเปกตรัมของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ กับ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ พบว่า ในสเปกตรัมของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (ภาพที่ 10b) มีพีกที่เกี่ยวข้องกับการสั่นของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน เช่น การสั่นแบบยืดหดของวง (ring stretching) การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H (C-H stretching) และ การสั่นแบบงอของพันธะ C-H (C-H bending) ปรากฏอยู่ในช่วง  $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  แต่ไม่ปรากฏพีกดังกล่าวในสเปกตรัมของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ (ภาพที่ 10a) ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามี 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอยู่ในเบนทอไนต์และพีกเหล่านี้เลื่อนไปจากพีกของโมเลกุล 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอิสระ ซึ่งแสดงว่ามีการเกิดพันธะระหว่าง 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนกับ  $Zn(II)$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชัน

พีกที่สำคัญในอินฟราเรดสเปกตรัมของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์และ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์แสดงในตารางที่ 3



ภาพที่ 10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ (a) และ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (b)

ตารางที่ 3 เลขคลื่นของพิกที่สำคัญใน Zn(II)-เบนทอไนต์และ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm <sup>-1</sup> )	
	Zn(II)-เบนทอไนต์	Znq <sub>2</sub> -เบนทอไนต์
V <sub>SiO-H</sub> (SiO-H ที่บริเวณพื้นผิวของเบนทอไนต์)	3687	3687
V <sub>OH</sub> (พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์)	3420	3420
V <sub>Si-O</sub> (vs) การสั่นยืดหดแบบอสมมาตร ของ SiO <sub>4</sub> เททเรฮีดรัล (นอกระนาบ)	1110	1110
V <sub>Si-O</sub> (vs) การสั่นยืดหดแบบอสมมาตร ของ SiO <sub>4</sub> (ในระนาบ)	1048	1048
การสั่นแบบยืดหดของวง 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน	-	1578 (1580) * 1500 (1499) 1467 (1473)
การสั่นแบบงอของพันธะ C-H ในวง 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน	-	1382 (1398) 1327 (1372)

หมายเหตุ \* ตัวเลขในวงเล็บ หมายถึง ตำแหน่งเลขคลื่นของการสั่นของพันธะใน โมเลกุล 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอิสระ

#### 4. ผลการวิเคราะห์ธาตุ C และ N ใน Zn(II)-เบนทอไนต์และ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุ C และ N ใน Zn(II)-เบนทอไนต์และใน Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ แสดงในตารางที่ 4 พบว่า อัตราส่วนระหว่าง C:N เท่ากับ 9.08:1 ใกล้เคียงกับอัตราส่วน C:N ในสูตร โมเลกุลของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน คือ 9:1 (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON) ซึ่งเป็นการสนับสนุนว่ามี 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

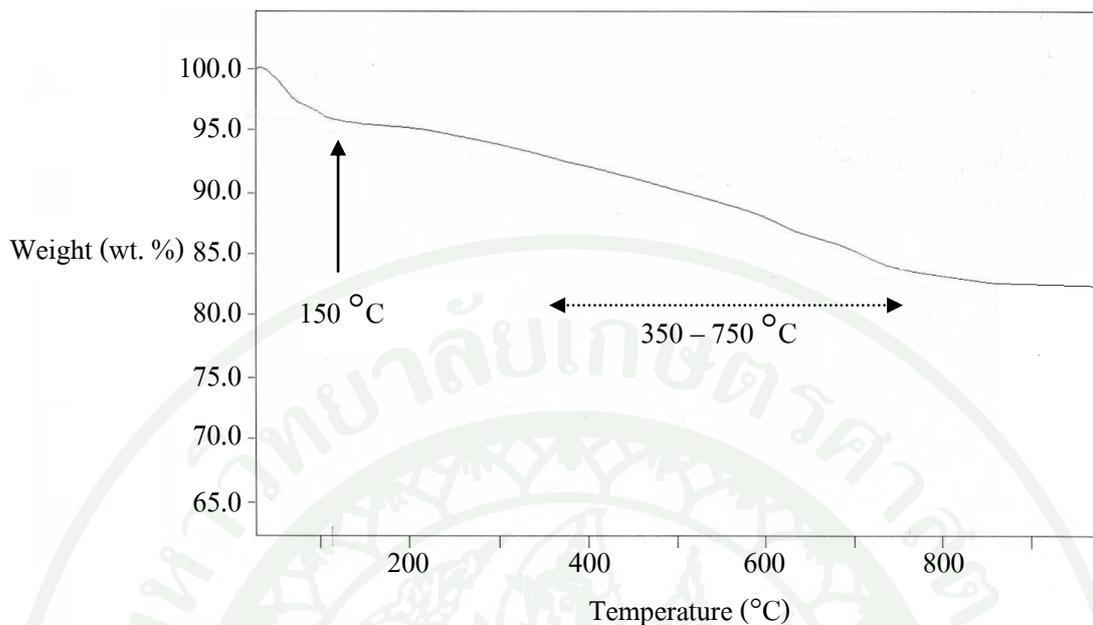
ตารางที่ 4 ปริมาณคาร์บอนและไนโตรเจนใน Zn(II)-เบนทอไนต์และอัตราส่วนระหว่าง C:N ใน Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

สารตัวอย่าง	% C	% N	อัตราส่วน C:N *	
			a	b
Zn(II)-เบนทอไนต์	0.1758	0.0826	-	-
Znq <sub>2</sub> -เบนทอไนต์	8.0163	1.0293	9.08 : 1	9.3 : 1

\* a = งานวิจัยนี้ b = Khoarapong (2007)

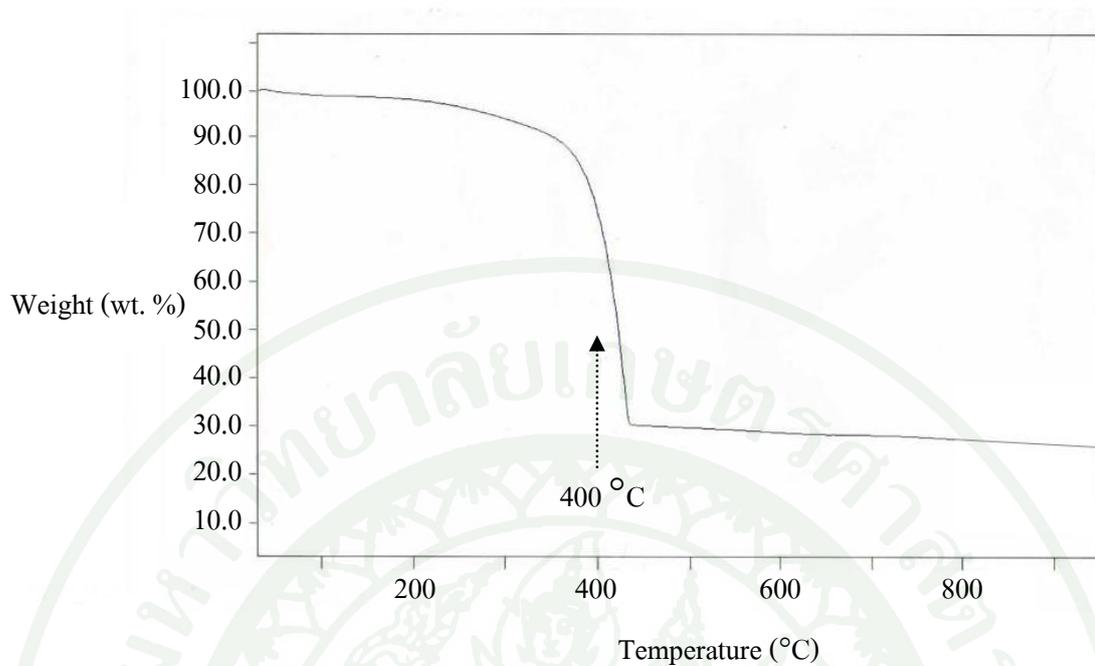
#### 5. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคเทอร์มogravimetric

ภาพที่ 11 แสดงกราฟเทอร์มogravimetric ของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์เมื่อเป็นผง พบว่า มีการหลุดออกของน้ำผลึก (dehydration of adsorbed water) ที่ประมาณ 150 องศาเซลเซียส และมีการสลายตัวอย่างช้า ๆ ของลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนที่อุณหภูมิ 350 – 750 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมินี้น่าจะมีการหลุดของน้ำที่เป็นลิแกนด์ด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Khaorapong *et al.* (2008) ที่พบว่าลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนที่ไม่เกิดการโคออร์ดิเนตกับโลหะจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิตั้งแต่ 74 – 176 องศาเซลเซียส แต่ใน Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นแสดงว่าลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนมีการโคออร์ดิเนตอยู่กับ Zn(II)

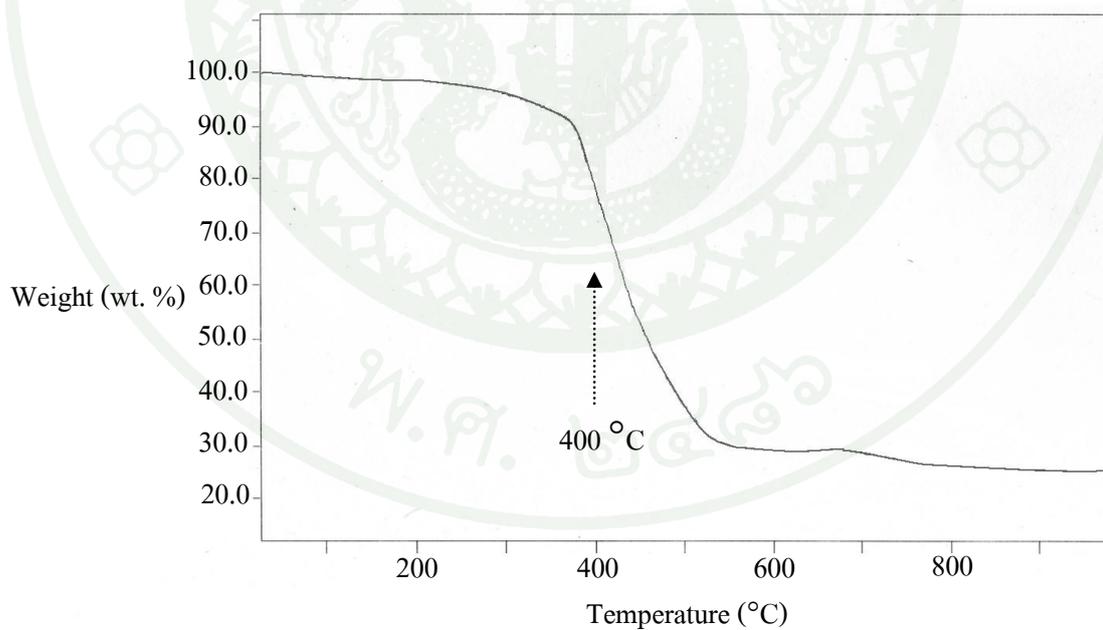


ภาพที่ 11 กราฟเทอร์มอแกรวิเมตริกของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (ผง)

ผลการวิเคราะห์กราฟเทอร์มอแกรวิเมตริกของฟิล์มเซ็นเซอร์  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ที่ใช้พอลิไธรีนและซีลีโคน KE200: CX200 มีลักษณะคล้ายกันดังภาพที่ 12 และ 13 พบว่า ที่อุณหภูมิ 100 – 150 องศาเซลเซียส มีการหลุดออกของน้ำน้อยมาก เนื่องจากใช้ตัวทำละลายเป็นสารอินทรีย์ จากนั้นมีการสลายตัวของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนและการหลุดออกของน้ำที่เป็นลิแกนด์อย่างช้า ๆ จนถึงอุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส เกิดการหลอมเหลวและสลายตัวอย่างรวดเร็วของพอลิเมอร์พร้อม ๆ กับการสลายตัวของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน จากนั้นจึงเกิดการสลายตัวของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ ที่ยังคงเหลืออยู่จนกระทั่งน้ำหนักคงที่



ภาพที่ 12 กราฟเทอร์โมแกรวิเมตริกของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอนไนด์ ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไดรีน



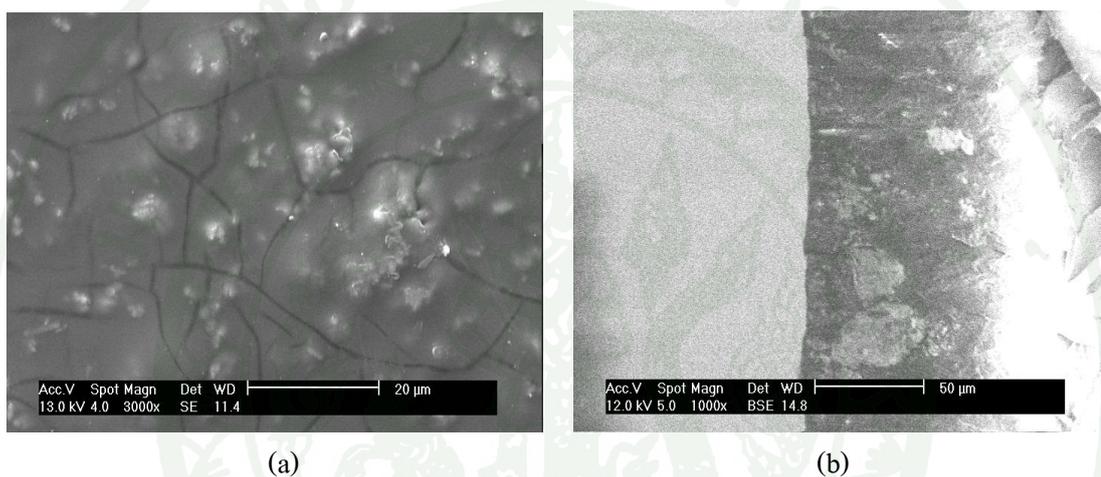
ภาพที่ 13 กราฟเทอร์โมแกรวิเมตริกของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอนไนด์ ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ชิติน

KE200:CX200

## 6. ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ศึกษาโครงสร้างทางกายภาพของสารตัวอย่างซึ่งจะให้ข้อมูลเป็นภาพ 3 มิติ แสดงลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง

ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงในภาพที่ 14a และ 14b



ภาพที่ 14 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์ที่กำลังขยาย 3000 เท่า (a) และความหนาของฟิล์มเซินเซอร์ประมาณ 90 ไมโครเมตร (บริเวณสีเข้ม) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า (b)

## 7. ผลการศึกษาสมบัติการวาวแสงของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์

สารประกอบเชิงซ้อน [Zn(8-hydroxyquinoline)<sub>2</sub>] และสารที่ใช้อนุพันธ์ของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนเป็นลิแกนด์มีสมบัติการวาวแสงที่ดีเหมาะกับการนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น การนำไปใช้เป็นชั้นของการเปล่งแสงในไดโอดเปล่งแสง (light emitting diode, LED)

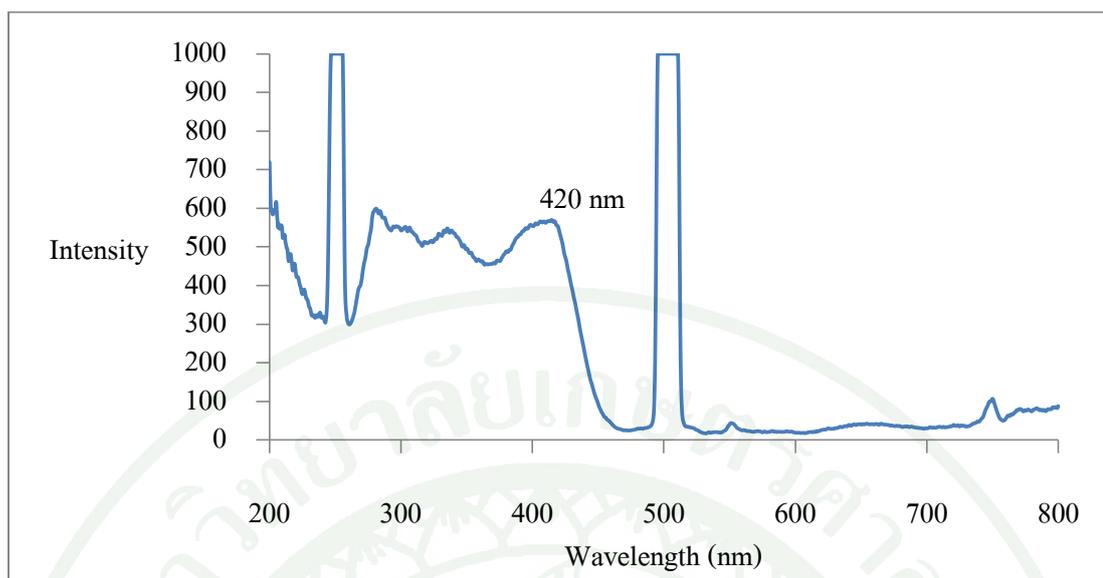
Hamada *et al.* (1993)

การตรวจสอบอย่างง่ายสำหรับการวาวแสงของสารตัวอย่าง Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ ทำได้โดยการนำหลอดไฟที่มีความถี่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV lamp) ฉายไปที่สารตัวอย่าง Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ จะเห็นการวาวแสงดังภาพที่ 15

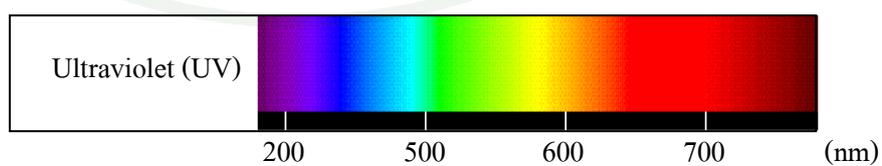
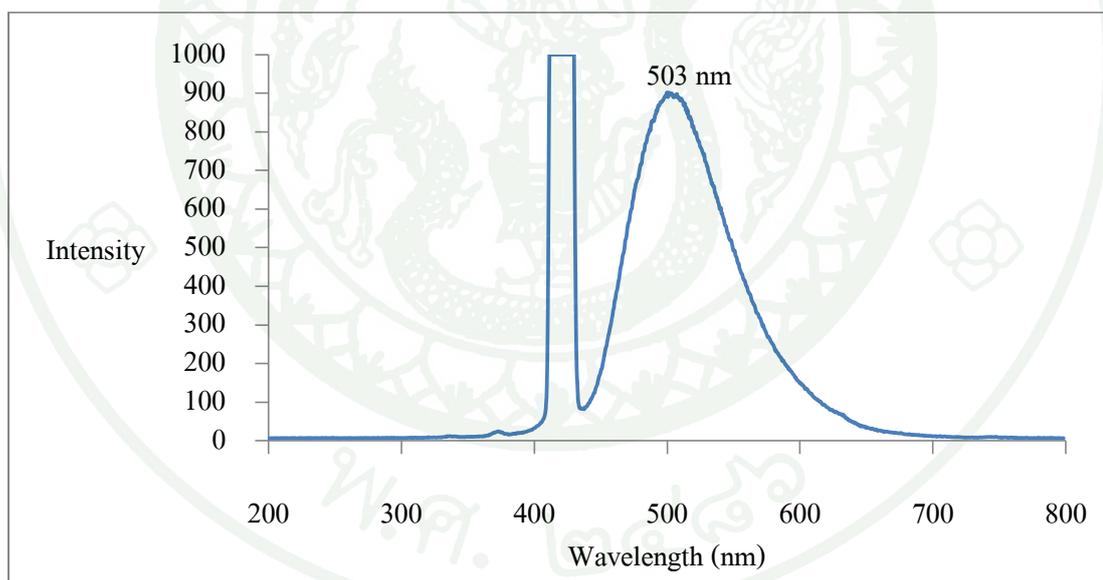


ภาพที่ 15 ตัวอย่าง Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ก่อน (a) และหลัง (b) การกระตุ้นด้วยหลอดไฟอัลตราไวโอเล็ต

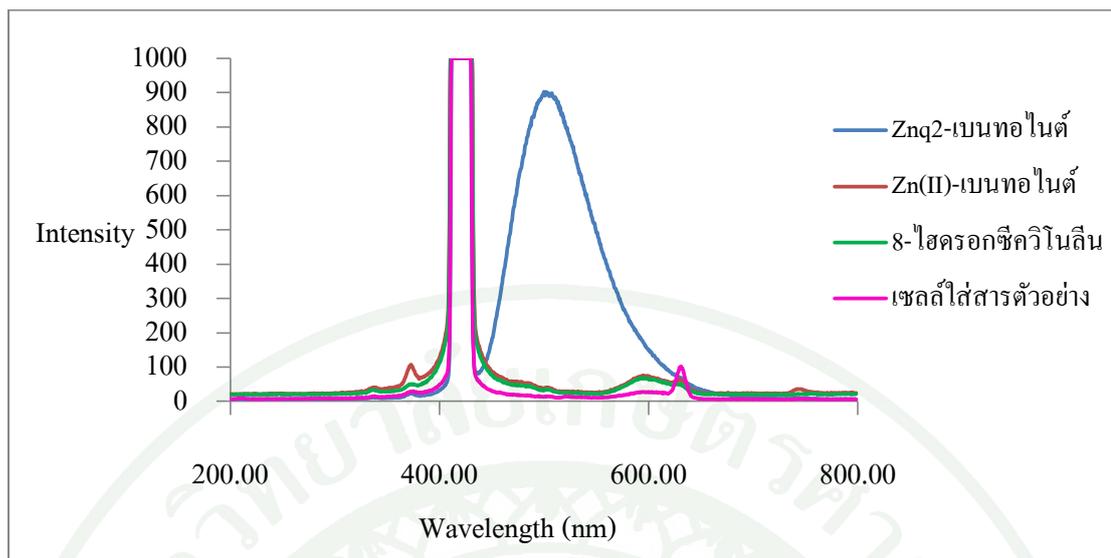
การใช้เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี ศึกษาสมบัติการวาวแสงของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนต์ที่ประกอบเป็นฟิล์มแล้ว พบว่า มีความยาวคลื่นของการกระตุ้นสูงสุด (excitation wavelength) ที่ 420 นาโนเมตร (ภาพที่ 16) และมีความยาวคลื่นของการเปล่งแสงสูงสุด (emission wavelength) ที่ 503 นาโนเมตร (ภาพที่ 17) ซึ่งเป็นแสงสีฟ้า – เขียว



ภาพที่ 16 ความยาวคลื่นของการกระตุ้นสูงสุดของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (ผง)



ภาพที่ 17 ความยาวคลื่นของการเปล่งแสงสูงสุดของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ (ผง)

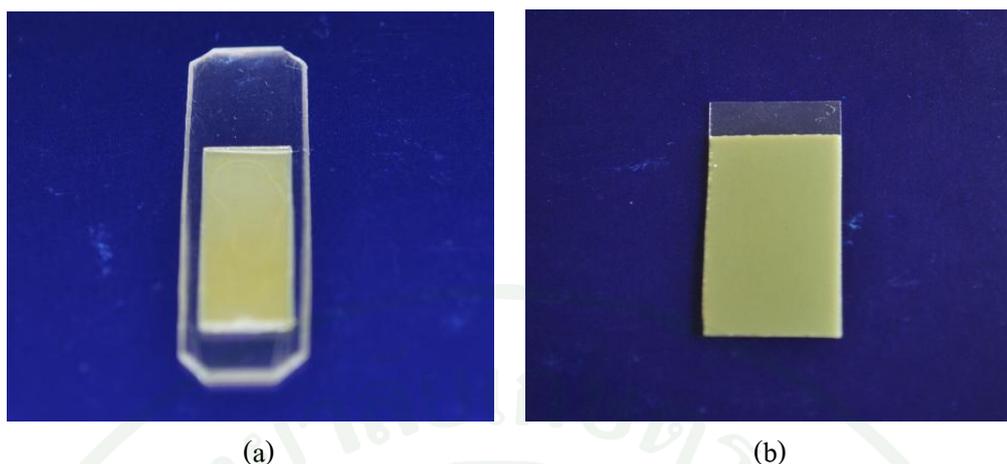


ภาพที่ 18 เปรียบเทียบการวาวแสงของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน และเซลล์เปล่า เมื่อกระตุ้นด้วยแสงที่ 420 นาโนเมตร

ภาพที่ 18 เปรียบเทียบการวาวแสงของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ และเซลล์ใส่สารตัวอย่างที่วางเปล่าเพื่อยืนยันว่าการวาวแสงที่ 503 นาโนเมตร ซึ่งมีความเข้ม 899.25 นั้นเกิดจาก  $Znq_2$ -เบนทอไนต์

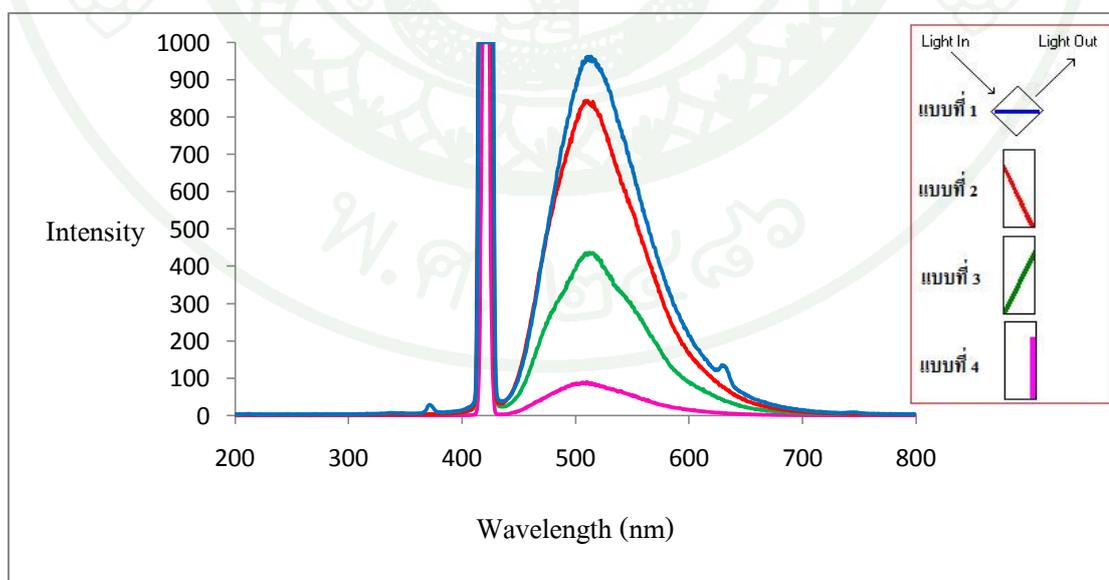
จากการที่พบว่า  $Znq_2$ -เบนทอไนต์มีสมบัติการวาวแสงที่ดีจึงนำสมบัติดังกล่าวนี้มาศึกษา การวัดปริมาณแก๊สออกซิเจนที่ละลายในน้ำ เนื่องจากแก๊สออกซิเจนมีสมบัติในการลดการวาวแสง (quench) Meier *et al.* (1995)

จากการศึกษาการยึดติดของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์บนตัวรองรับ เมื่อเตรียมส่วนผสมที่เหลวชั้น ของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์กับพอลิस्टาไทรินและใช้พอลิस्टาไทรินเป็นสารช่วยยึดติดและเป็นตัวกลางทำ กระจายแล้วเคลือบเป็นฟิล์มลงบนแผ่นแก้วและแผ่นพลาสติกพอลิस्टาไทรินที่ใช้เป็นตัวรองรับ พบว่า ฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นแก้วรองรับมีการหลุดลอกหลังจากแห้งสนิท แต่ฟิล์มที่เคลือบบนแผ่น พอลิस्टาไทรินมีการยึดติดที่ดี ดังนั้นในการทดลองต่อมาจึงใช้แผ่นพลาสติกพอลิस्टาไทรินเป็นตัวรองรับ ในการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์ ฟิล์มที่เตรียมได้ทั้ง 2 แบบ แสดงในภาพที่ 19

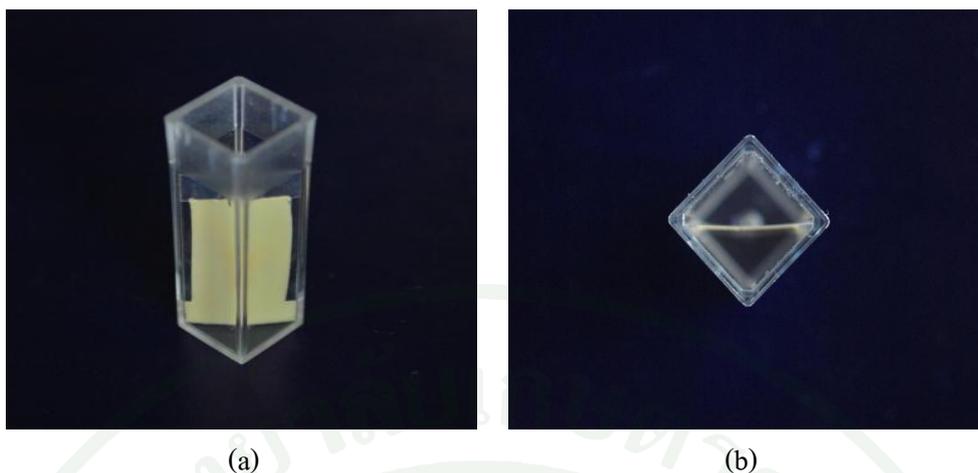


ภาพที่ 19 ภาพถ่ายฟิล์มชั้นเซอร์ของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ ที่ใช้พอลิซิลไตรน (a) และซิลิโคน KE200:CX200 (b)

การใช้สมบัติการวางแสงของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์สำหรับตรวจวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ พบว่า ลักษณะการวางฟิล์มชั้นเซอร์ในคิวเวตหรือเซลล์ใส่สารตัวอย่างสำหรับการวางแสงมีผลต่อความเข้มของการวางแสงของสาร ดังตัวอย่างในภาพที่ 20 พบว่า การวางฟิล์มชั้นเซอร์แบบที่ 1 สามารถวัดการวางแสงของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ได้ความเข้มสูงที่สุดและการวางฟิล์มชั้นเซอร์แบบที่ 2, 3 และ 4 จะให้ความเข้มของการวางแสงลดลงตามลำดับ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เลือกการวางฟิล์มชั้นเซอร์ตามแบบที่ 1 ภาพถ่ายการจัดวางแสดงในภาพที่ 21

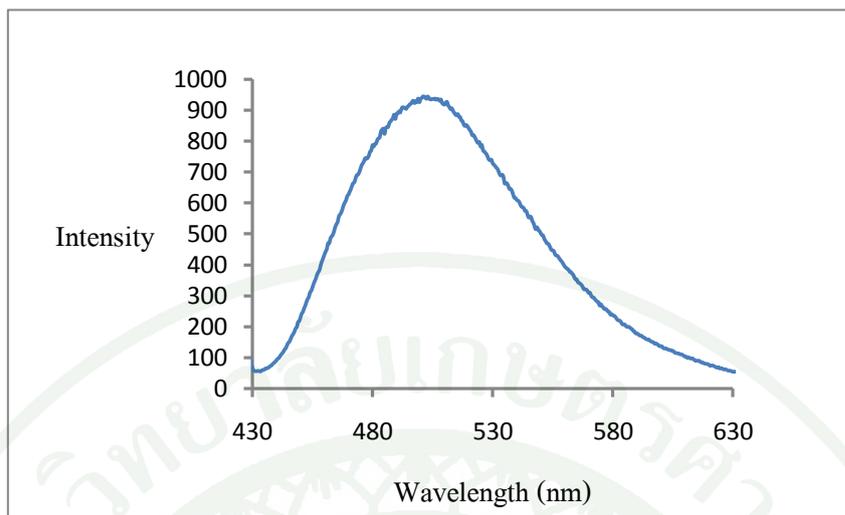


ภาพที่ 20 ลักษณะการจัดวางฟิล์มชั้นเซอร์ในคิวเวตและความเข้มของการวางแสงที่วัดได้

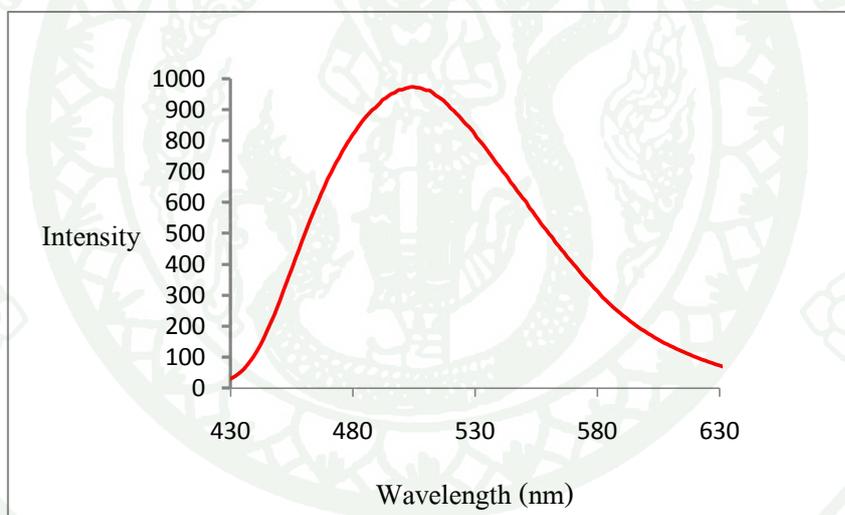


ภาพที่ 21 ภาพถ่ายการจัดวางฟิล์มเซินเซอร์ในเซลล์ใส่สารตัวอย่างที่ให้ความเข้มแสงมากที่สุด (a) และภาพ top view ของการจัดวาง (b)

ภาพที่ 22 แสดงการวางแสงของ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์เมื่อทำเป็นฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้พอลิไสตรีนและซิลิโคน KE200: CX200 เมื่อวางในเซลล์ใส่สารตัวอย่างตามภาพที่ 21 และวัดน้ำตัวอย่างที่ไม่มีแก๊สออกซิเจน ( $O_2$  0%) กระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 420 นาโนเมตรและ 396 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่า ฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสองชนิดให้ความเข้มของการวางแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 503 นาโนเมตร



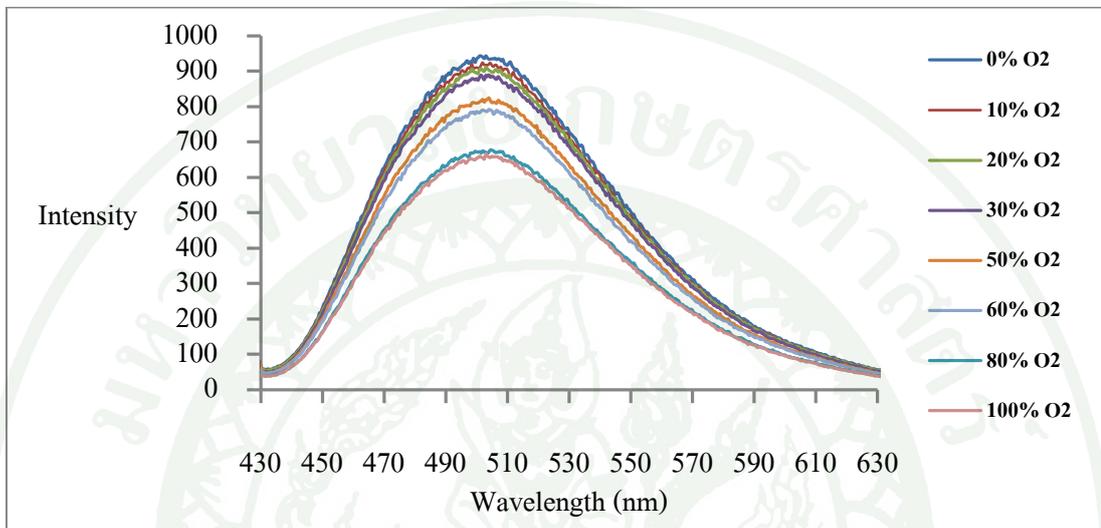
(a)



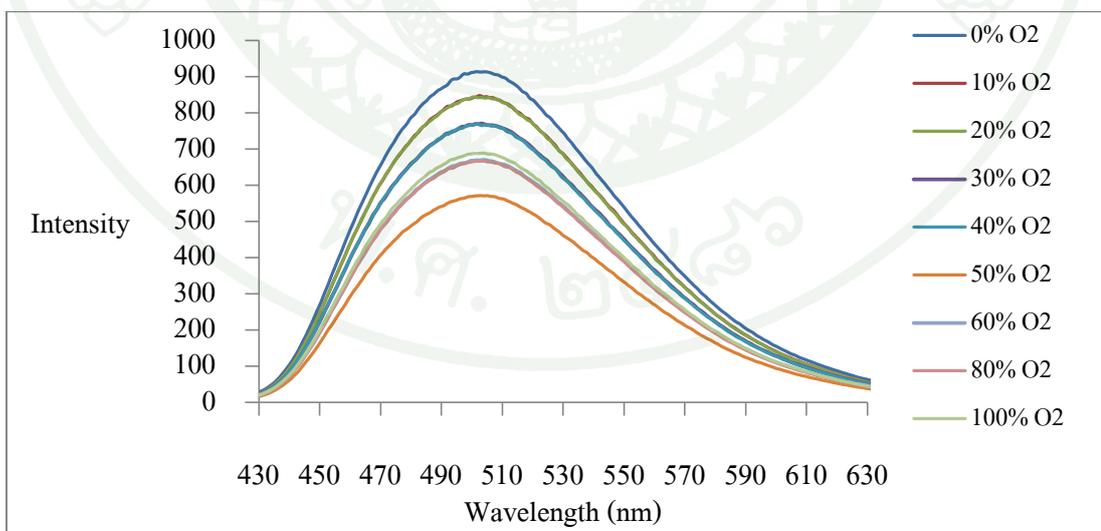
(b)

ภาพที่ 22 การวางแสงของฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีน (a) และฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิคอน KE200: CX200 (b)

เมื่อนำฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสองชนิดมาศึกษาการวางแสงในน้ำที่มีความเข้มข้นของออกซิเจนต่าง ๆ กัน พบว่า ความเข้มของการวางแสงลดลงเมื่อปริมาณออกซิเจนในน้ำเพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 23 และภาพที่ 24 ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติการลดการวางแสงของออกซิเจนและสอดคล้องกับ Xiong *et al.* (2006)



ภาพที่ 23 ความเข้มของการวางแสงของฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีน เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน



ภาพที่ 24 ความเข้มของการวางแสงของฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน

เมื่อนำความเข้มของการวาวแสงกับความเข้มข้นออกซิเจนมาพล็อตกราฟจะให้ความสัมพันธ์ตามสมการ Stern-Volmer (Kumar *et al.*, 2006)

$$I_0/I = k_{sv} [Q] + 1$$

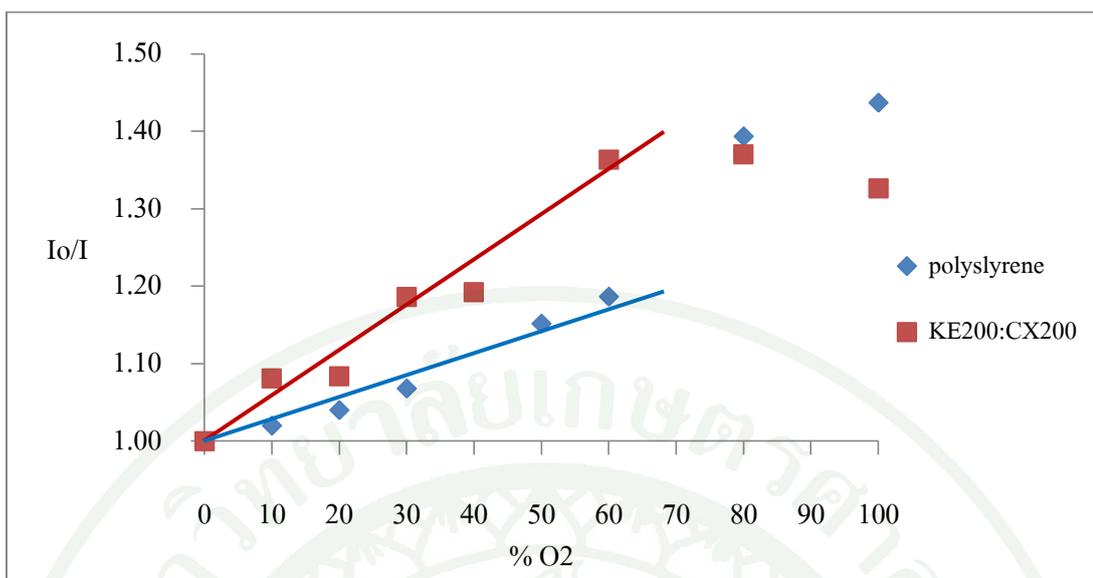
$I_0$  คือ ความเข้มของการวาวแสง เมื่อไม่มี quencher Q

$I$  คือ ความเข้มของการวาวแสง เมื่อมี quencher Q

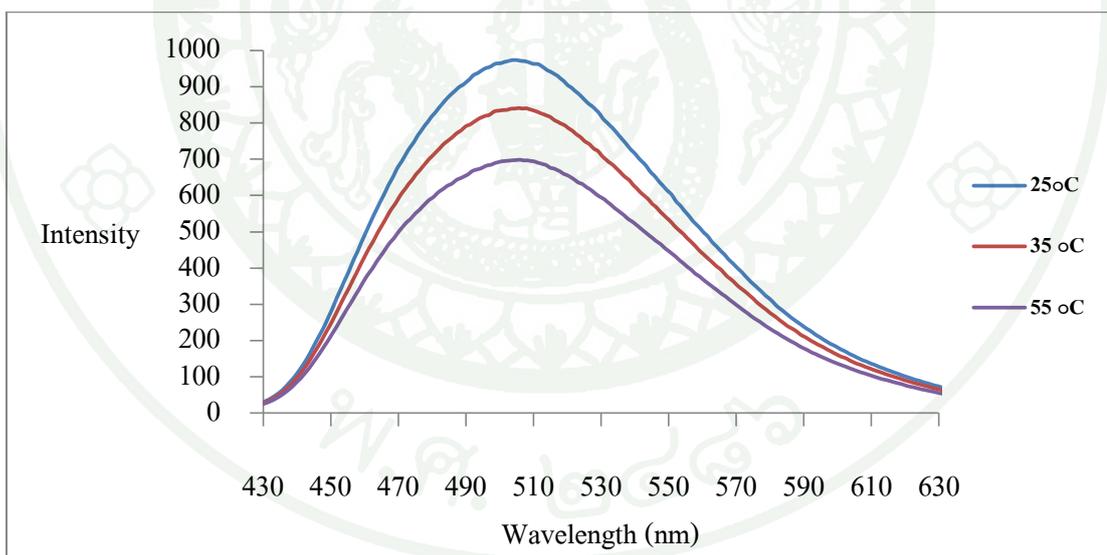
$k_{sv}$  คือ ค่าคงที่ Stern-Volmer

จะได้ดังภาพที่ 25 ซึ่งพบว่า ฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสองชนิดแสดงแนวโน้มของช่วงกราฟที่เป็นเส้นตรง ได้ที่ความเข้มข้นออกซิเจนสูงสุดประมาณร้อยละ 60 ที่อุณหภูมิห้องหรือประมาณ 25 องศาเซลเซียส แต่จะพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 มีความไวในการตรวจวัด (sensitivity) มากกว่าเพราะมีความชันของกราฟสูงกว่าฟิล์มที่ใช้พอลิไธรีน จากนั้นจึงนำฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 มาศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อการวาวแสง ดังแสดงในภาพที่ 26 ซึ่งพบว่า การใช้น้ำตัวอย่างที่มีปริมาณออกซิเจนเท่ากันศูนย์ เมื่ออุณหภูมิของน้ำสูงขึ้น ความเข้มของการวาวแสงมีค่าลดลง และเมื่อนำมาพล็อตกราฟตามสมการ Stern-Volmer พบว่าความชันของกราฟมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 27 การ quench แบบนี้จัดเป็น static quenching (Lakowicz, 2006) ซึ่งกล่าวว่า การวาวแสงที่ลดลงเกิดจาก quencher รวมกับ fluorophore ได้สารที่ไม่มี การวาวแสง (ภาคผนวก ข)

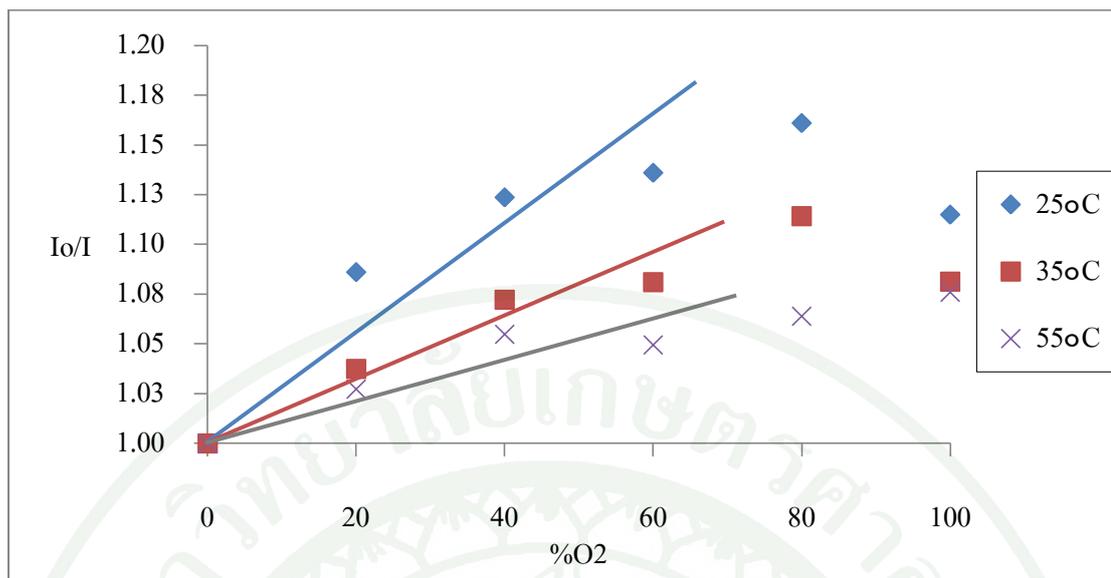
การลดลงของการวาวแสงที่ทดลองได้ในงานวิจัยนี้ น่าจะเกิดจากโมเลกุลออกซิเจน (quencher) เข้าไปรวมกับ  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2(H_2O)_2]$  บางส่วนแล้วได้สารใหม่ที่ไม่มีการวาวแสงความเข้มของการวาวแสงจึงลดลง



ภาพที่ 25 Stern-Volmer พล็อตของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีนและซิลิโคน KE200:CX200 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 26 ผลของอุณหภูมิของน้ำกับความเข้มของการวางแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 โดยใช้น้ำที่มีออกซิเจน 0%



ภาพที่ 27 Stern-Volmer พล็อตของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 ที่อุณหภูมิต่างกัน

## วิจารณ์ผลการทดลอง

การเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลิแกน  $Znq_2$  ในเบนทอไนต์ หรือ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์เพื่อนำไปประยุกต์เป็นฟิล์มเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ มีปฏิกิริยาหลัก ๆ อยู่ 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งเป็นการแลกเปลี่ยน  $Ca(II)$  ในเบนทอไนต์เป็น  $Zn(II)$  และทำได้ที่อุณหภูมิห้อง กับการเตรียม  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  ซึ่งใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งโดยการบดเป็นเวลา 10-15 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณต์สังเกตได้จากสีขาวของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ที่ได้จากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนเปลี่ยนเป็นสีเขียวชัดเจน เมื่อบดกับลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน และจากการศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ สามารถยืนยันได้ว่า เกิด  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

การวิเคราะห์  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ทำได้โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ เช่น เอกซ์-เรย์ดิฟแฟรกชันแบบผง การวัดการสั่นของพันธะด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ การวิเคราะห์ธาตุ C และ N และเทคนิคเทอร์มอแกรวิเมตริก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค เอกซ์-เรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่า ค่า basal spacing ( $d$ ) ของเบนทอไนต์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจาก 1.56 นาโนเมตร ( $2\theta = 5.7$ ) ใน  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ เป็น 1.67 นาโนเมตร ( $2\theta = 5.3$ ) ดังแสดงในภาพที่ 9 ซึ่งเกิดจากการมี  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  เกิดขึ้นในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นแต่ละชั้นของเบนทอไนต์เพิ่มขึ้น สารที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้จัดเป็นสารประเภทอินเทอร์คาลิแกน ค่า basal spacing ที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Khaorapapong *et al.* (2008) จึงกล่าวได้ว่า สารที่เกิดขึ้นน่าจะมีสูตรเป็น  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2(H_2O)_2]$  ตามที่ Khaorapapong *et al.* (2008) ได้เสนอไว้

ผลการวัดการสั่นของพันธะด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ สำหรับ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ พบพีกที่เกี่ยวกับการสั่นของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนปรากฏอยู่ในช่วง  $1600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดของวงอะโรมาติก การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H และการสั่นแบบงอของพันธะ C-H แต่ไม่ปรากฏพีกดังกล่าวในสเปกตรัมของ  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ และพีกเหล่านี้มีการเลื่อนจากพีกของโมเลกุล 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ดังแสดงในภาพที่ 10 แสดงว่ามีการสร้างพันธะระหว่างลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนกับ  $Zn(II)$  ที่อยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์

การวิเคราะห์ธาตุ C และ N ใน Zn(II)-เบนทอไนด์ เพื่อยืนยันว่ามี 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอยู่ในเบนทอไนด์ ผลที่ได้พบว่า อัตราส่วน C:N ใน Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ มีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วน C:N ในโมเลกุล 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอิสระ (9.08:1 และ 9:1 ตามลำดับ) ทั้งนี้งานวิจัยของ Khaorapapong *et al.* (2007) ได้อัตราส่วน C:N เท่ากับ 9.3:1

การศึกษาด้วยเทคนิคเทอร์มोगราวิเมตริกเป็นการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบในตัวอย่าง เช่น ที่ประมาณ 150 องศาเซลเซียส มีการหลุดออกของน้ำผลึก และที่ 350-750 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวอย่างช้า ๆ ของลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนและน้ำ เมื่อตัวอย่างเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ พบว่า มีการสลายตัวอย่างรวดเร็วของพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นตัวกลางทำกระจายที่ประมาณ 400 องศาเซลเซียส

การวาวแสงของ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ สามารถตรวจสอบได้ง่ายโดยการนำหลอดอัลตราไวโอเล็ตส่องไปที่ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ ซึ่งจะสังเกตเห็นการวาวแสงของสารเป็นสีฟ้า-เขียว ดังภาพที่ 15 จึงนำสมบัตินี้ไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ

เมื่อนำ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์มาศึกษาด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่า ต้องกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร และมีการวาวแสงที่ความเข้มสูงสุดที่ความยาวคลื่น 503 นาโนเมตร ซึ่งให้แสงสีฟ้า-เขียว เช่นเดียวกับการสังเกตเห็นจากการใช้หลอดอัลตราไวโอเล็ต และเมื่อนำ Zn(II)-เบนทอไนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนและเซลล์เปล่าสำหรับใส่สารตัวอย่างมาตรวจวัดการวาวแสงในสถานะเดียวกับการวัด Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ พบว่า ตัวอย่างทั้งสามข้างต้นไม่มีการวาวแสง จึงทำให้มั่นใจว่าการวาวแสงที่ 503 นาโนเมตร เกิดจาก Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ ซึ่งแสดงในภาพที่ 18

การเปรียบเทียบตัวรองรับฟิล์มเซ็นเซอร์ระหว่างแผ่นแก้วสไลด์กับแผ่นพลาสติกพอลิสไตรีน พบว่า แผ่นพลาสติกพอลิสไตรีนเป็นตัวรองรับที่ดีกว่าแผ่นแก้วสไลด์ เนื่องจากในการเตรียมฟิล์มนั้นมีการใช้สารละลายของเม็ดพอลิสไตรีนในทอลูอินเป็นสารช่วยยึดติดและตัวกลางทำกระจายระหว่าง Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์กับแผ่นรองรับ การใช้แผ่นพอลิสไตรีนเป็นตัวรองรับจึงทำให้มีการเกาะติดได้ดีกับ Znq<sub>2</sub>-เบนทอไนด์ในสารละลายพอลิสไตรีนและเมื่อใช้ซิลิโคน KE200:CX200 ก็พบว่า มีการเกาะติดกันได้ดีกับตัวรองรับพอลิสไตรีนเช่นกัน

การศึกษาการวาวแสงของ  $Znq_2$ -เบนทอไนด์ พบว่า การจัดวางฟิล์มเซินเซอร์ในสิ่งแวดล้อมมีผลต่อความเข้มของการวาวแสง จากการทดลองวางฟิล์มเซินเซอร์ในลักษณะต่าง ๆ พบว่า การจัดวางฟิล์มเซินเซอร์ในแนวเส้นทะแยงมุมของสิ่งแวดล้อมให้ความเข้มของการวาวแสงสูงที่สุด ดังแบบที่ 1 ในภาพที่ 20

การใช้  $Znq_2$ -เบนทอไนด์เป็นฟิล์มเซินเซอร์สำหรับตรวจวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ โดยทดลองใช้ฟิล์มเซินเซอร์ที่มีพอลิสไตรีนและซิลิโคน KE200:CX200 พบว่า ความเข้มของการวาวแสงลดลง เมื่อปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่อนำค่าความเข้มของการวาวแสงกับความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำมาพล็อตตามสมการ Stern-Volmer (พล็อต  $I_0/I$  กับ  $\%O_2$ ) พบว่า ที่อุณหภูมิห้อง ฟิล์มเซินเซอร์ทั้ง 2 ชนิดให้แนวโน้มของกราฟเส้นตรงเมื่อมีปริมาณออกซิเจนในน้ำสูงถึงร้อยละ 60 แต่ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 มีลักษณะของกราฟที่ชันกว่าของฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้พอลิสไตรีน แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 มีความไวในการตรวจวัดค่อนข้างดีกว่าฟิล์มที่ใช้ พอลิสไตรีน ซึ่งอาจเนื่องมาจากการที่ซิลิโคนยอมให้ออกซิเจนผ่านได้ง่ายกว่าพอลิสไตรีน

จากการนำฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 มาศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการวาวแสง พบว่า ความเข้มของการวาวแสงลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 26) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lo *et al.* (2008) และจากการนำฟิล์มไปวัดปริมาณออกซิเจนในน้ำที่มีอุณหภูมิต่างกัน แล้วนำมาพล็อตตามสมการ Stern-Volmer พบว่า ความชันของกราฟมีแนวโน้มลดลงเช่นกัน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นการ quench แบบ static quenching และเซินเซอร์มีความไวลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของฟิล์มเซินเซอร์นี้

## สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาลชันในเบนทอไนต์ ซึ่งมีสูตรเป็น  $[Zn(8\text{-hydroxyquinoline})_2]$  โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างของแข็งกับของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดสารดังกล่าวได้ คือ เบนทอไนต์ที่มีสีขาวเปลี่ยนเป็นสีเขียว และจากเทคนิคเอกซ์-เรย์ดิฟแฟรกชัน ที่ให้ค่า  $d$  เพิ่มขึ้นจาก 1.56 นาโนเมตร เป็น 1.67 นาโนเมตร การวิเคราะห์การสั่นของพันธะด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงผลการสั่นของพันธะของ  $Znq_2$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ในช่วง  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  การวิเคราะห์ธาตุ C และ N แสดงถึงอัตราส่วน C:N เท่ากับ 9.08:1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนทางทฤษฎี และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์มोगราวิเมตริกที่แสดงการสลายตัวของลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนที่โคออร์ดิเนตกับ  $Zn^{2+}$  ในช่องว่างระหว่างชั้นของเบนทอไนต์ในช่วง  $350\text{-}750$  องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าการสลายตัวของลิแกนด์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนอิสระ

จากการศึกษาสมบัติการวางแสงของ  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ พบว่า  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ให้แสงสีฟ้า-เขียว ที่ช่วงความยาวคลื่น 503 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร

การเตรียมฟิล์มเซินเซอร์สำหรับการประยุกต์เป็นตัวตรวจวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำสามารถเตรียมได้คืบบนตัวรองรับที่เป็นแผ่นพลาสติกพอลิไสตริโน โดยใช้พอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ พอลิไสตริโนและซิลิโคน KE200:CX200 พบว่า ฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสองสามารถตรวจวัดปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำได้ร้อยละ 0 ถึง 60 แต่ฟิล์มเซินเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 มีความไวในการตรวจวัดที่ดีกว่า และพบว่าเมื่อน้ำมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นความไวในการตรวจวัดของฟิล์มเซินเซอร์ลดลง การ quench ของฟิล์มเซินเซอร์นี้จัดเป็น static quenching

งานวิจัยนี้เป็นการนำสารประกอบอินเทอร์คาลชันในเบนทอไนต์มาเตรียมเป็นฟิล์มเซินเซอร์ เพื่อวัดแก๊สออกซิเจนในน้ำเป็นครั้งแรกโดยไม่พบรายงานว่ามีผู้ทำมาก่อน

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กฤษณา ชุตินา. 2541. **สูญญากาศ**. รู้ไว้ใช่ว่า ประสาทวิทยาศาสตร์ เล่ม 2. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ. แหล่งที่มา:

<http://www.school.net.th/library/create-web/10000/science/10000-2705.html>

ชาญ จรรยาวิชย์. 2534. **เบนทอไนต์: เทคโนโลยีการผลิตและการทดสอบ**. เอกสารงานวิจัยและพัฒนา ฝ่ายแต่งแร่และใช้ประโยชน์ กองการเหมืองแร่ กรมทรัพยากรธรณี กรุงเทพฯ. 62 น.

นิรมล วรสิขฐ. 2547. **การใช้เบนทอไนต์ฟอสเฟตค้ำในน้ำมันปาล์มที่ใช้ทอดแล้วหลายครั้ง**. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

นิธิตา เถารพางค์. 2545. **วัสดุนาโนคอมโพสิตและสารประกอบอินเทอร์คาลชัน**. **วารสารวิทยาศาสตร์ มข.** 30(3): น. 169-179.

\_\_\_\_\_ 2549. **พอลิเมอร์-เคลย์นาโนคอมโพสิต ออร์แกโนฟิลิกเคลย์**. **วารสารวิทยาศาสตร์**. 60(3): น. 240-245.

แม่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. 2535. **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ. 886 น.

Amao, Y., K. Asai and I. Okura. 2000. Fluorescence quenching oxygen sensor using an aluminum phthalocyanine-polystyrene film. **Anal. Chim. Acta.** 407: 41-44.

Hamada Y., T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio and K. Shibata. 1993. Organic electroluminescent device with 8-hydroxyquinoline derivative-metal complexes as an emitter. **Jpn. J. Appl. Phys.** 32(4): L514-L515.

Hopkins T. A., K. Meerholz, S. Shaheen, M. L. Anderson, Schmidt A., B. Kippelen, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., N. Peyghambarian and N. R. Armstrong. 1996. Substituted aluminum and zinc quinolates with blue-shifted absorbance/ luminescence bands: synthesis and spectroscopic, photoluminescence, and electroluminescence characterization. **Chem. Mater.** 8: 344-351.

Khoarapapong N. 2006. Li(I), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) adsorption by montmorillonite. **KKU. Res. J.** 4: 303-310.

\_\_\_\_\_, K. Kuroda, H. Hashizume and M. Ogawa. 2000. Solid state intercalation of 4,4'-bipyridine into the interlayer space of montmorillonites. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 341: 351–356.

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ 2001. Solid-state intercalation of 4,4'-bipyridine and 1,2-di(4-pyridine) ethylene into the interlayer spaces of Co(II)-, Ni(II)- and Cu(II)-montmorillonites. **Appl. Clay Sci.** 19: 69-76.

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ and M. Ogawa. 2002. Incorporation of thioacetamide into the interlayer space of montmorillonite by solid–solid reactions. **Appl. Clay Sci.** 11: 549–564.

\_\_\_\_\_ and M. Ogawa 2007. Solid-state intercalation of 8-hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. **Appl. Clay Sci.** 35: 31-38.

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ 2008. *In situ* Formation of bis(8-hydroxyquinoline) Zinc(II) complex in the interlayer space of smectites by solid-solid reaction. **J. Phys. Chem. Solids.** 69: 941-948.

Kumar, H.M. S., R.S. Kunabenchia, J.S. Biradarb, N.N. Mathc, J.S. Kadadevarmathc and S.R. Inamdarc. 2006. Analysis of fluorescence quenching of new indole derivative by aniline using Stern–Volmer plots. **J. Lumin.** 116: 35–42.

- Lakowicz, J.R. 2006. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3<sup>rd</sup> ed. Springer Science+Business Media., Singapore. 954 p.
- Lo, Y.-L., C.-S. Chu, J.-P. Yur, and Y.-C. Chang. 2008. Temperature compensation of fluorescence intensity-base fiber-optic oxygen sensors using modified Stern-Volmer model. **Sens. Actuators B**. 131: 479-488.
- Meier, B., T. Werner, I. Klimant, and O. S. Wolfbeis. 1995. Novel oxygen sensor material based on a ruthenium bipyridyl complex encapsulated in zeolite Y: dramatic differences in the efficiency of luminescence quenching by oxygen on going from surface-adsorbed to zeolite-encapsulated fluorophores. **Sens. Actuators B**. 29: 240-245.
- Odom, I.E. 1984. **Smectite Clay Minerals: Properties and Uses**. Phil. Trans. T. Soc. London. A 311: 391-409.
- Ogawa, M., K. Kuroda and C. Kato. 1989. Preparation of Montmorillonite-Organic Intercalation Compounds by Solid-Solid Reactions. **Chem. Lett**. 1659-1662.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ and T. Handa. 1990. Formation of organo ammonium-montmorillonites by Solid-Solid reaction. **Chem. Lett**. 71-74.
- Ontam, A., M. Ogawa and N. Khaorapong. 2006. Incorporation of sodium sulfide into the interlayer space of montmorillonite by solid-solid reactions.  
Avaliable Source: [http://scisoc.or.th/stt/32/sec\\_e/paper/stt32\\_E\\_E0090.pdf](http://scisoc.or.th/stt/32/sec_e/paper/stt32_E_E0090.pdf)
- Ross, J.S. 1964. **Bentonite in Canada**. Dept. Mines & Tech. Surv, Ottawa, Monograph. 873p.
- Tackett, J.E., D.T. Sawyer. 1964. Properties and infrared spectra in the potassium bromide region of 8-quinolinol and its metal chelates. **Inorg. Chem**. 3: 692-696.

Xiong, X., D. Xiao and M. M.F. Choi. 2006. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complex immobilized on silica-Ni-P composite coating. **Sens. Actuators B.** 177: 172-176.





ภาคผนวก



### การคำนวณน้ำหนัก เบนทอไนต์และ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (1:2 โดยโมล)

ในการเตรียม  $Znq_2$ -เบนทอไนต์

มวล โมเลกุลและน้ำหนักอะตอม

$$8\text{-ไฮดรอกซีควิโนลีน} = 145.16$$

$$Zn(II) = 65.38$$

ความจุในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange capacity, CEC) ของเบนทอไนต์เท่ากับ 64 milli equivalent/ 100 กรัม (วิเคราะห์โดยกรมพัฒนาที่ดิน)

ในการเตรียมใช้  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ 3 กรัม ดังนั้น

$$Zn(II)\text{-เบนทอไนต์ } 100 \text{ กรัม มีค่า CEC เท่ากับ } 64 \times 10^{-3} \text{ eq.}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ } Zn(II)\text{-เบนทอไนต์ } 3 \text{ กรัม จะมีค่า CEC เท่ากับ } (3 \times 64 \times 10^{-3})/100 \\ = 1.92 \times 10^{-3} \text{ eq.} \end{aligned}$$

จะได้ว่า  $Zn(II)$ -เบนทอไนต์ 3 กรัม จะมีค่า CEC เท่ากับ  $1.92 \times 10^{-3}$  eq.

และเนื่องจาก  $1 \text{ eq.} = \text{น้ำหนักอะตอม} / \text{ประจุ}$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } 1 \text{ eq. ของ } Zn(II) &= 65.38 / 2 \\ &= 32.69 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จะได้ว่า  $Zn(II)$  ไอออน 1 eq. เท่ากับ 32.69 กรัม

ฉะนั้น  $Zn(II)$  1 eq.หนัก 32.69 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้ามี } Zn(II) \text{ } 1.92 \times 10^{-3} \text{ eq. จะมีน้ำหนักเท่ากับ } (32.69 \times 1.92 \times 10^{-3})/1 \\ = 0.0628 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จะได้ว่า  $Zn(II)$  ไอออน  $1.92 \times 10^{-3}$  eq. เท่ากับ 0.0628 กรัม

และจากสมการ

$$n = g / m$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนโมล

$g$  คือ น้ำหนัก

$m$  คือ มวลโมเลกุล (อะตอม)

จะได้

$$\begin{aligned} n &= 0.0628 / 65.38 \\ &= 0.9605 \times 10^{-3} \text{ หรือ } 0.0009605 \end{aligned}$$

จะได้ว่า Zn(II)-เบนทอไนด์ 0.0628 กรัม มีค่าเท่ากับ 0.0009605 โมล

ในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน  $Znq_2$  อัตราส่วน 1:2 โดยโมล

Zn(II)-เบนทอไนด์ : 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน

1 : 2

0.0009605 : 0.001921 โมล

ฉะนั้นจะต้องใช้ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน =  $n \times m$

$$= 0.001921 \times 145.16$$

$$= 0.2789 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น ในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน  $Znq_2$  ซึ่งมีอัตราส่วน 1:2 โดยโมล

เมื่อใช้ Zn(II)-เบนทอไนด์ 3 กรัม จะต้องใช้ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน 0.2789 กรัม

การคำนวณอัตราส่วนของคาร์บอนต่อไนโตรเจนใน  $Znq_2$ -เบนทอไนต์

น้ำหนักอะตอม C = 12.0107

N = 14.0067

น้ำหนัก C ที่ได้จากการวิเคราะห์ 8.0163

N ที่ได้จากการวิเคราะห์ 1.0293

ตารางผนวกที่ ก1 อัตราส่วนน้ำหนัก C และ N ที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุ C และ N ใน  $Znq_2$ -เบนทอไนต์

C	N
8.0163/12.0107	1.0293/14.0067
0.6674	0.0735
9.0802	1

ฉะนั้น จะได้อัตราส่วน C:N ใน  $Znq_2$ -เบนทอไนต์ เท่ากับ 9.08:1



ภาคผนวก ข  
การลดลงของการวางแสง

## การลดลงของการวาวแสง (Lakowicz, 2006)

การลดลงของการวาวแสง (Quenching of fluorescence) โดยทั่วไป หมายถึงทุกกระบวนการที่ทำให้ความเข้มของการวาวแสงของตัวอย่างลดลง ปฏิกริยาระหว่างโมเลกุลที่ทำให้การวาวแสงลดลงของ ประกอบด้วย

- ปฏิกริยาที่สถานะกระตุ้น (excited-state reaction)
- การจัดเรียงโมเลกุลใหม่ (molecular rearrangement)
- การเกิดสารเชิงซ้อนที่สถานะพื้น (ground-state complex formation)
- การชนของ fluorophore และ quencher (collisional quenching)

การวาวแสงลดลงที่เป็นผลจากการชนกันระหว่าง fluorophore และ quencher แบ่งเป็น 2 แบบ คือ collisional หรือ dynamic quenching กับ static quenching

ในกรณีของ collisional quenching นั้น quencher จะแพร่ไปปะทะกับ fluorophore ในระหว่างช่วงเวลา (lifetime) ของสภาวะกระตุ้น (excited state) จากนั้นก็จะกลับสู่สถานะพื้น (ground state) โดยไม่เกิดการเปล่งแสงของโฟตอน (photon) สำหรับ static quenching จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นระหว่าง fluorophore กับ quencher ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะไม่มีการวาวแสง (non-fluorescence) จึงทำให้การวาวแสงของ fluorophore ลดลง

## สารที่ทำให้สมบัติการวาวแสงลดลง (Quenchers of fluorescence)

มีสารจำนวนมากที่แสดงพฤติกรรมเป็นตัวลดความเข้มของการวาวแสง (quencher) collisional quencher ชนิดหนึ่งที่รู้จักกันดี คือ โมเลกุลออกซิเจน ซึ่งสามารถทำให้ความเข้มของการวาวแสงของ fluorophore ลดลง เมื่อต้องการตรวจวัดความเข้มของการวาวแสง (fluorescence yield) หรือ lifetime ของการวาวแสง มักจะต้องกำจัดออกซิเจนที่ละลายอยู่ กลไกที่เกิดจากออกซิเจนทำให้ความเข้มของการวาวแสงลดลงยังมีการถกเถียงกันอย่างกว้างขวาง แต่กลไกโดยทั่วไปเกิดจากพาราแมกเนติกออกซิเจน (paramagnetic oxygen) ทำให้ fluorophore เกิดกระบวนการ intersystem crossing (ISC) ไปที่ triplet state ซึ่งใช้เวลานานในการลดระดับพลังงานสู่สถานะพื้นจนไม่สามารถสังเกตเห็นการเรืองแสง (phosphorescence)

สารลดการวาวแสงอื่น ๆ ได้แก่ อะตอมหรือไอออนขนาดใหญ่ เช่น iodide และ bromide สารประกอบแฮโลเจน (halogenated compound) เช่น trichloroethanol และ bromobenzene ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบ collisional quencher สารประกอบ chlorinated hydrocarbon และ electron scavenger เช่น โปรตอน ฮิสทีดีน ซิสเทอีน  $\text{NO}^{3-}$  ฟลูออเรต  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$  และ  $\text{Mn}^{2+}$  มีความไวในการทำปฏิกิริยากับสารประกอบประเภท indole carbazole และอนุพันธ์ทำให้ความเข้มของการวาวแสงของสารลดลง เป็นต้น

ตารางผนวกที่ ข1 สารที่มีสมบัติลดการวาวแสง

Quenchers	Typical fluorophore
Acrylamide	Tryptophan, pyrene and fluorophores
Amines	Antracene, perylene
Amines	Carbazole
Bromobenzene	Many fluorophores
Carbon disulfide	Laser dyes, perylene
Carboxy groups	Indole
Cesium ( $\text{Cs}^+$ )	Indole
Chlorinated compounds	Indole and carbazoles
Chloride	Quinolinium, SPQ
Cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ )	NBD, PPO, Perylene (Energy transfer for some probes)
Dimethylformamide	Indole
Disulfides	Tyrosine
Ethers	9-Arylxanthyl cations
Halogens	Antracene, naphthalene, carbazole
Halogen anesthetics	Pyrene, tryptophan
Hydrogen peroxide	Tryptophan
Iodide	Anthracene
Imidazole, histidine	Tryptophan
Indole	Anthracene, pyrene, cyanoanthracene

### ตารางผนวกที่ ข1 (ต่อ)

Quenchers	Typical fluorophore
Methylmercuric chloride	Carbazole, pyrene
Nickel (Ni <sup>2+</sup> )	Perylene
Nitromethane and nitro compounds	Polycyclic aromatic, hydrocarbon
Nitroxides	Naphthalene, PAH, Tb <sup>3+</sup> , anthroxyloxy probes
NO (nitric oxide)	Naphthalene, pyrene
Olefins	Cyanonaphthalene, 2,3-dimethylanphthalene, pyrene
Oxygen	Most fluorophores
Peroxides	Dimethylnaphthalene
Picolinium nicotinamide	Tryptophan, PAH
Tyridine	Carbazole
Silver (Ag <sup>+</sup> )	Perylene
Succinimide	Tryptophan
Sulfur dioxide	Rhodamine B
Thallium (Tl <sup>+</sup> )	Nathracene, 5,6-benzoquinoline

### ทฤษฎี collisional quenching

กระบวนการลดการวาวแสงแบบ collisional quenching สามารถอธิบายได้ตามสมการ Stern-Volmer คือ

$$I_0/I = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q]$$

เมื่อ  $I_0$  และ  $I$  คือ ความเข้มของการวาวแสงก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับ quencher

$k_q$  คือ ค่าคงที่ bimolecular quenching

$\tau_0$  คือ ช่วงเวลา (lifetime) ในการวาวแสงของ fluorophore ก่อนทำปฏิกิริยากับ quencher

$Q$  คือ ความเข้มข้นของ quencher

$K_D$  คือ ค่าคงที่ Stern-Volmer ของกระบวนการลดการวาวแสงแบบ dynamic quenching

## ทฤษฎี static quenching

ในส่วนนี้อธิบายผลการแพร่ของ quencher ต่อ fluorophore ในช่วง lifetime ที่สถานะกระตุ้น เรียกกระบวนการนี้ว่า “time-dependent process” การลดลงของการวาวแสงเป็นผลจากการรวมกันระหว่าง fluorophore บางส่วนกับ quencher ได้เป็นสารที่ไม่วาวแสง เมื่อ fluorophore ที่ไม่ได้รวมกับ quencher ลดระดับพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้น ความเข้มของการวาวแสงจึงลดลง

กระบวนการลดการวาวแสงแบบ static quenching สามารถอธิบายได้ตามสมการ

$$I_0/I = 1 + K_S[Q]$$

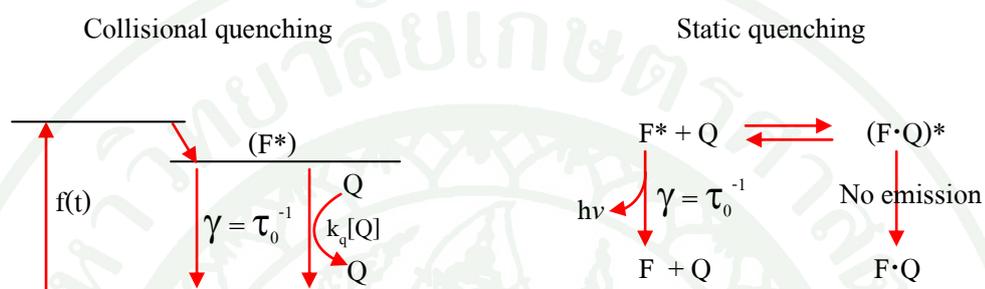
เมื่อ  $K_S$  คือ ค่าคงที่ Stern-Volmer ของกระบวนการลดการวาวแสงแบบ static quenching

สำหรับกระบวนการลดลงแบบ static นั้น จะมีค่า  $\tau_0/\tau = 1$  ซึ่งจะแตกต่างจากกระบวนการลดลงแบบ dynamic ซึ่งจะแสดงค่า  $I_0/I = \tau_0/\tau$

อีกวิธีหนึ่งในการจำแนกระหว่างกระบวนการลดการวาวแสงแบบ dynamic และ static quenching คือการวัด absorption spectra ของ fluorophore จะได้ว่า ถ้าเป็น collisional quenching (dynamic) จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของ absorption spectra

การนำเสนอข้อมูลการลดลงของความเข้มการวาวแสง ปกติแล้วจะทำการพล็อตระหว่าง  $I_0/I$  เทียบกับ  $[Q]$  ช่วงกราฟที่เป็นเส้นตรงเป็นช่วงความเข้มข้นของ quencher ที่จะใช้เซ็นเซอร์นั้น วัดได้ กราฟที่พล็อตจะมีจุดตัดที่แกน y เท่ากับ 1 และมีค่าความชัน (slope) เท่ากับ  $K_D$  ในกรณี dynamic quenching ค่า  $K_D^{-1}$  เป็นความเข้มข้นของ quencher ที่จะลดการวาวแสงได้ 50% หรือที่  $I_0/I = 2$

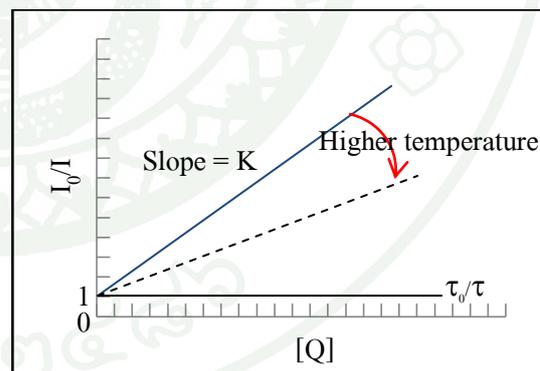
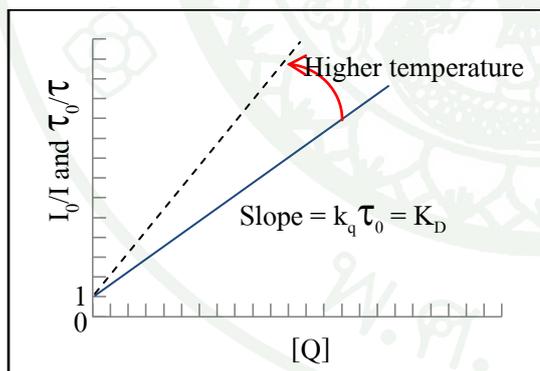
การจำแนกระหว่างกระบวนการ collisional และ static quenching แสดงได้ดังภาพ  
 แผนวทที่ ข1 คือ ที่สภาวะกระตุ้น quencher เกิดการแพร่ได้อย่างรวดเร็ว จึงเกิดการชนกัน ได้มากเกิด  
 กระบวนการลดลงแบบ collisional quenching (dynamic quenching) แต่ถ้าเกิดการรวมกันระหว่าง  
 quencher กับ fluorophore ได้สารประกอบใหม่ที่ไม่มีการวามแสงเป็นกระบวนการลดลงแบบ  
 static quenching



เมื่อ  $f(t)$  คือ ค่าคงที่ของการกระตุ้น (the constant excitation function)

$F^*$  คือ fluorophore ที่สถานะกระตุ้น

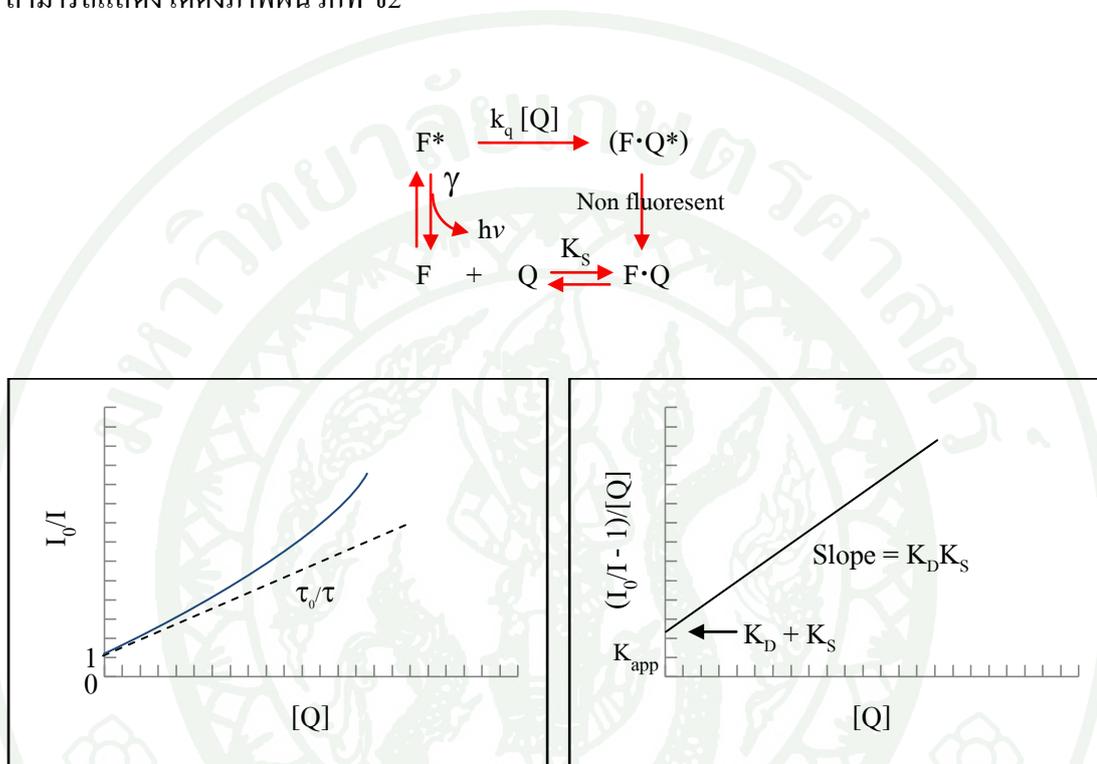
$\gamma$  คือ อัตราการกลับสู่สถานะพื้นของ fluorophore เมื่อ ไม่มี quencher (decay rate in the absence of quencher)



ภาพแผนวทที่ ข1 เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการลดลงแบบ dynamic และ static quenching

การเกิด dynamic และ static quenching พร้อมกัน (combined dynamic and static quenching)

มีหลายกรณีที่ fluorophore นั้นเกิดกระบวนการลดการวาวแสงทั้งแบบ collisions และแบบ เกิดเป็นสารประกอบที่ไม่วาวแสงหรือ static quenching การพล็อตกราฟตามสมการ Stern-Volmer สามารถแสดงได้ดังภาพผนวกที่ ข2



ภาพผนวกที่ ข2 การเกิด dynamic และ static quenching พร้อมกัน

การประยุกต์สมการ Stern-Volmer

$$K_{app} = [(I_0/I) - 1] 1/[\text{Q}] = (K_D + K_S) + K_D K_S [\text{Q}]$$

$K_{app}$  คือ apparent quenching constant

เมื่อพล็อตระหว่าง  $K_{app}$  เทียบกับ  $[\text{Q}]$  จะได้เส้นตรงที่มีจุดตัดแกน y เท่ากับ  $K_D + K_S$  และมีความชันเท่ากับ  $K_D K_S$

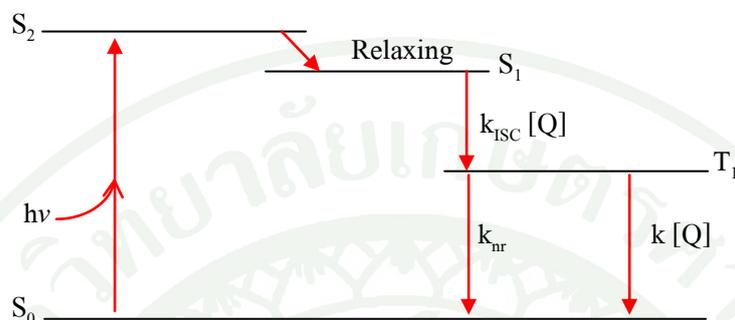
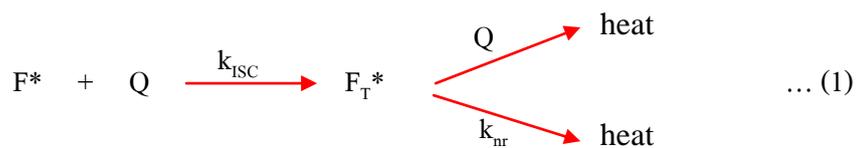
## กลไกการลดความเข้มของการวาวแสงที่เกิดที่สถานะกระตุ้น

การอธิบายกลไกการลดความเข้มของการวาวแสงที่เน้นกระบวนการเกิดที่สถานะกระตุ้นมี 3 แบบ ดังนี้

1. กระบวนการ Intersystem crossing หรือ ผลกระทบจากอะตอมขนาดใหญ่ (the heavy atom effect)
2. กระบวนการ Electron exchange หรือ Dexter interactions
3. กระบวนการ Photoinduced electron transfer

### กระบวนการ Intersystem crossing

กระบวนการลดความเข้มของการวาวแสง โดย อะตอมขนาดใหญ่ของแฮโลเจน และ ออกซิเจน ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการ intersystem crossing เมื่อ โมเลกุลหรือสารที่มีสมบัติวาวแสง ดูดกลืนพลังงานที่เหมาะสมจะถูกกระตุ้นไปที่สถานะกระตุ้น จากนั้นจะลดพลังงานส่วนเกิน (relaxing) จนกระทั่งอยู่ในสถานะกระตุ้น  $S_1$  เมื่อมีออกซิเจนอยู่ในน้ำสารที่สถานะ  $S_1$  นี้จะทำปฏิกิริยากับทริปเปลต์ออกซิเจน (triplet oxygen) ในน้ำ ทำให้สารที่มีสมบัติวาวแสงเกิดกระบวนการ intersystem crossing (ISC) โดยโมเลกุลเปลี่ยนสถานะกระตุ้นจาก excited singlet state ( $S_1$ ) เป็น excited triplet state ( $T_1$ ) จากนั้นจะเกิดกระบวนการลดระดับพลังงานอีกครั้งเพื่อกลับสู่สถานะพื้น ( $S_0$ ) ซึ่งกระบวนการลดระดับพลังงานจาก  $T_1$  ไปยัง  $S_0$  จะมีช่วงเวลา (life time) ที่ค่อนข้างนานกว่ากระบวนการลดพลังงานจาก  $S_1$  ไปยัง  $S_0$  และจาก  $T_1$  ไปยัง  $S_0$  เกิดการลดระดับพลังงานแบบไม่เกิดการวาวแสง (non-radiative decay: nr) หรือคายพลังงานในรูปแบบของความร้อน ดังภาพผนวกที่ ข3



$F^*$  คือ สารที่มีสมบัติวาวแสงที่อยู่ในสถานะกระตุ้น

$F_T^*$  คือ สารที่มีสมบัติวาวแสงที่อยู่ในสถานะ excited triplet

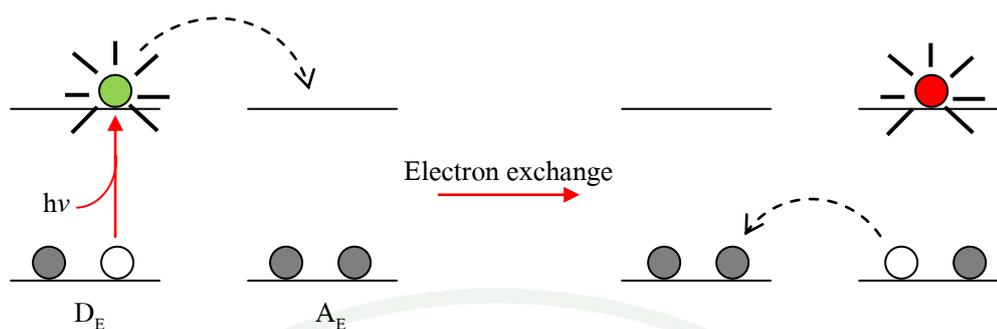
$Q$  คือ สารที่มีสมบัติทำให้ความเข้มของการวาวแสงลดลง (quencher)

$k_{nr}, k_{ISC}, k[Q]$  คือ ค่าคงที่

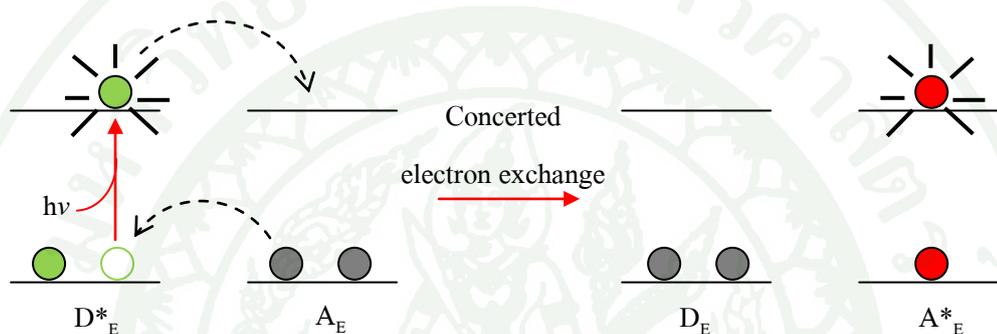
**ภาพผนวกที่ ข3** กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ intersystem crossing

#### กระบวนการ Electron-exchange quenching

ภาพผนวกที่ ข4 แสดงกลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ electron exchange หรือ Dexter interaction ปฏิกริยานี้จะปรากฏขึ้นระหว่างตัวให้อิเล็กตรอน  $D_E$  (donor) และตัวรับอิเล็กตรอน  $A_E$  (acceptor) เมื่อ E คือ electron exchange ขณะกระตุ้นอิเล็กตรอนที่ตัวให้อิเล็กตรอน ไปอยู่ที่ออร์บิทัล lowest unoccupied (LU) จากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านไปยังตัวรับอิเล็กตรอน ในขณะที่อิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่ในออร์บิทัล highest occupied (HO) ของตัวรับอิเล็กตรอนก็จะเคลื่อนผ่านกลับมายังออร์บิทัล HO ของตัวรับอิเล็กตรอน



(a)

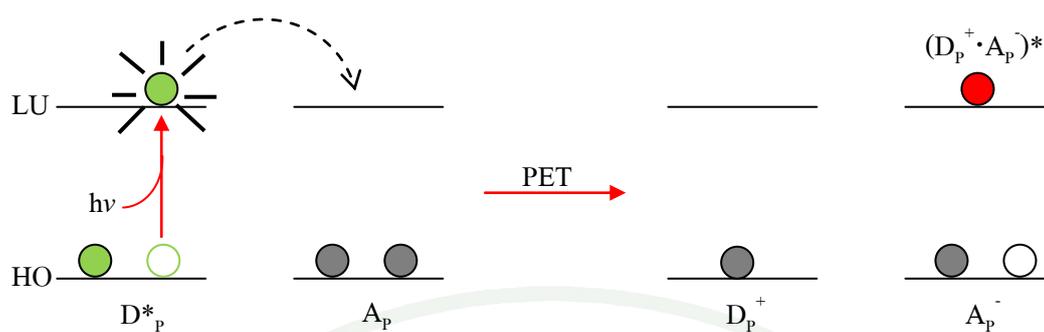


(b)

ภาพผนวกที่ ๓4 กลไกการลดการวาวแสงในแต่ละขั้นตอน (a) และเกิดขึ้นพร้อมกัน (b)  
แบบ electron-exchange quenching

#### กระบวนการ Photoinduced electron transfer

กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบที่ 3 คือ กระบวนการ photoinduced electron transfer (PET) สำหรับกระบวนการนี้จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างตัวให้อิเล็กตรอน  $D_p$  และตัวรับอิเล็กตรอน  $A_p$  เกิดเป็นสารประกอบ  $D_p^+A_p^-$  ดังภาพที่ 32 เมื่อ P หมายถึงกระบวนการลดการวาวแสงเนื่องจากกลไกแบบ PET ขณะที่อิเล็กตรอนเกิดการคายพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้นโดยไม่เกิดการเปล่งแสงของโฟตอน



ภาพผนวกที่ ข5 กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ Photinduced electron transfer

ตารางผนวกที่ ข2 กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ Photinduced electron transfer

เมื่อ fluorophore ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน

$F^* - Q \rightarrow (F \cdot Q^+)^* \rightarrow \text{heat หรือ exciplex}$	
Fluorophore (PET acceptor)	Quencher (PET donor)
Polynuclear aromatic hydrocarbons	Amines, dimethylaniline
2-Cyanonaphthalenes	Dimethylaniline
7-Methoxycoumarin	Guanine monophosphate
Pyrene	Indole
9-Cyanoanthracene	Methyl indoles
9,10-Dicyanoanthracene	Dienes and alkenes, alkyl benzenes
Anthraquinones	Amines
Oxazine	Amines

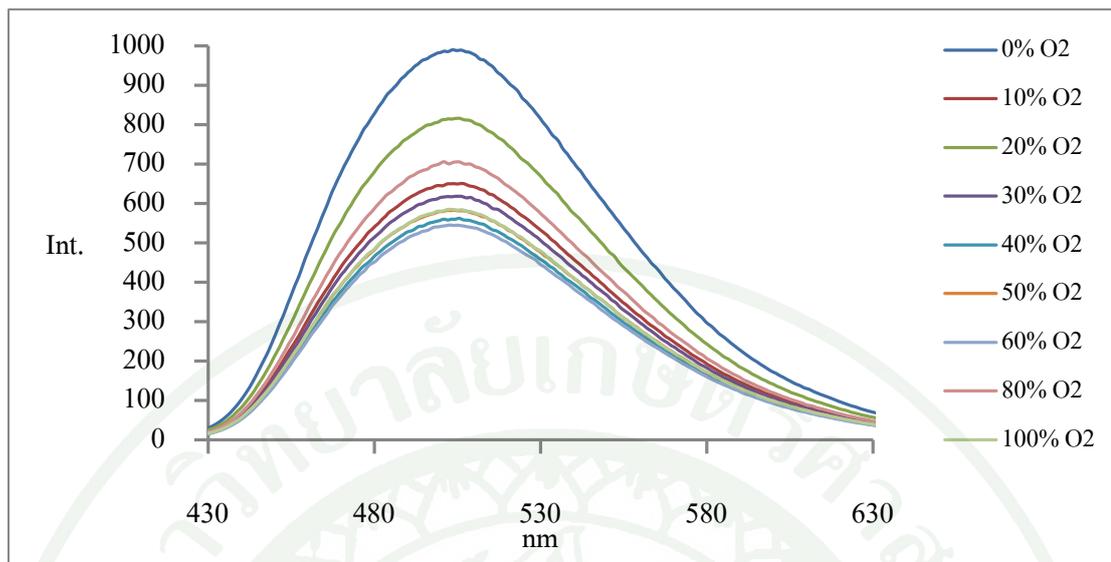
ตารางผนวกที่ ข3 กลไกที่ทำให้การวาวแสงลดลงแบบ Photoinduced electron transfer  
เมื่อ fluorophore ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน

$$F^* - Q \rightarrow (F^+ \cdot Q^-)^* \rightarrow \text{heat หรือ exciplex}$$

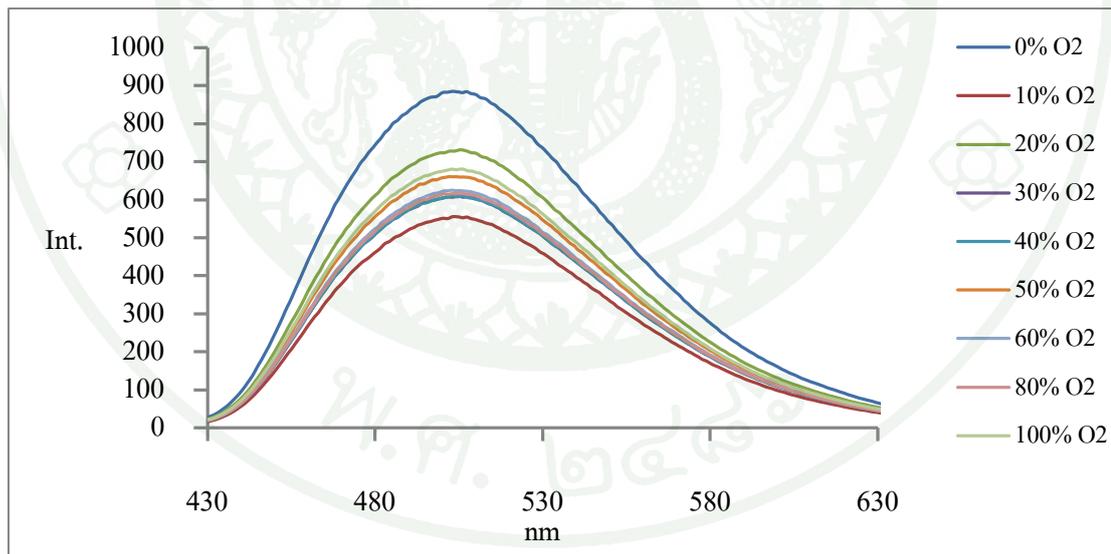
Fluorophore (PET donor)	Quencher (PET acceptor)
Indole or NATA	Imidazole, protonated
Indole	RCO <sub>2</sub> H, but not RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Tryptophan	Acrylamide, pyridinium
Carbazole	Halocarbons; trichloroacetic acid
Indole	Halocarbons
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Methylbiologen
Dimethoxynaphthalene	N-methylpyridinium



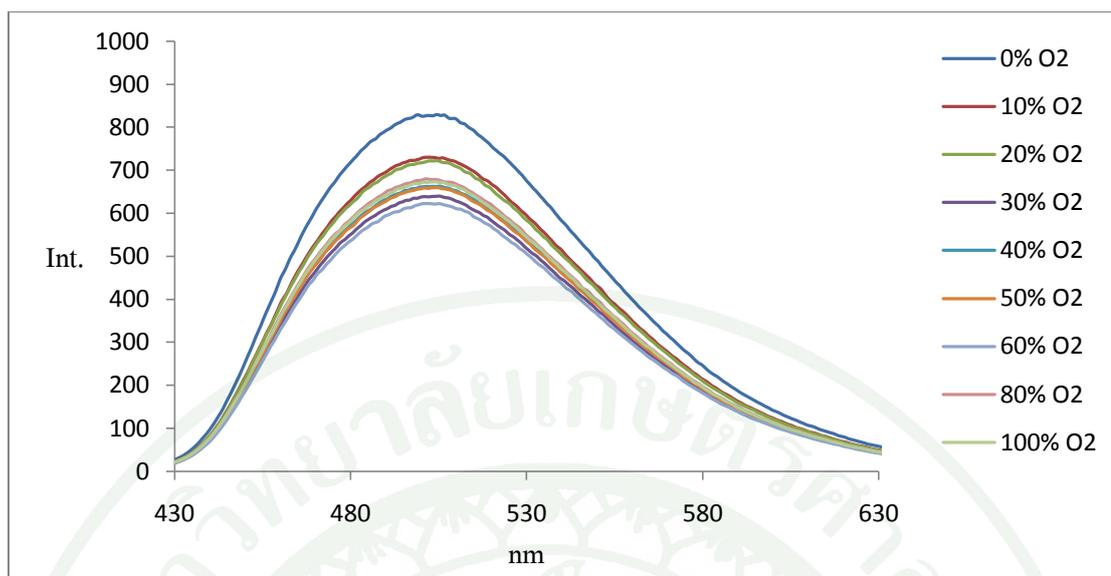
ภาคผนวก ค  
สเปกตรัมการวางแสงที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพผนวกที่ ค1 ความเข้มของการดูดแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 25°C



ภาพผนวกที่ ค2 ความเข้มของการดูดแสงของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ซิลิโคน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 35°C



ภาพผนวกที่ ๑๓ ความเข้มของการร้าวแสงของฟิล์มเซอรัที่ไซซิลิโคน KE200:CX200 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 55°C

## ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายนิติกรณ์ เชื้อกฤษะ
วัน เดือน ปี ที่เกิด	7 กรกฎาคม 2527
สถานที่เกิด	อำเภอนาแก จังหวัดนครพนม
ประวัติการศึกษา	วท.บ.(เคมี) มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นิสิตระดับปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	- ได้รับทุนวิจัยจาก โครงการส่งเสริมการวิจัยร่วม แบบทวิภาคี (BRC) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2552)  - ได้รับทุนวิจัยจาก ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และ คอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)