

## การสังเคราะห์และประยุกต์ใช้ออนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวชนิดใหม่สำหรับการวิเคราะห์เหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำเสีย

ปิยะดา จิตรตั้งประเสริฐ\* ธนภัทร เกิดกัก และแพน ทองเรือง

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ กรุงเทพมหานคร 10110

\*E-mail: piyadaj@g.swu.ac.th

รับบทความ: 27 มีนาคม 2563 แก้ไขบทความ: 8 มิถุนายน 2563 ยอมรับตีพิมพ์: 12 มิถุนายน 2563

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาและสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินชนิดใหม่ที่ดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกัน (CT-EDTA-L-TA-AgNPs) เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) จากผลการศึกษาความจำเพาะเจาะจงระหว่าง CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แคลเซียม (II) โครเมียม (III) คอปเปอร์ (II) เหล็ก (II) เหล็ก (III) แมงกานีส (II) นิกเกิล (II) ตะกั่ว (II) และสังกะสี (II) พบว่า อนุภาคนาโนเงินนี้มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของเหล็ก (III) มากกว่าไอออนบวกชนิดอื่น ๆ โดยสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลเข้ม เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) พบว่า ให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.40–100 มิลลิกรัมต่อลิตร ( $r^2=0.9988$ ) มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ (LOD) เท่ากับ 0.10 มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) เท่ากับ 0.40 มิลลิกรัมต่อลิตร วิธีที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมยานยนต์ได้เป็นผลสำเร็จและให้ผลการวิเคราะห์ที่สอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิว เหล็ก (III) น้ำเสีย สารเพิ่มความคงตัวร่วมกัน

## Synthesis and Application of Novel Modified Silver Nanoparticles for Determination of Iron (III) in Wastewater

Piyada Jittangprasert\*, Dhanapat Kerdkok and Pan Tongraung

Department of Chemistry, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok, 10110, Thailand

\*E-mail: piyadaj@g.swu.ac.th

Received: 27 March 2020 Revised: 8 June 2020 Accepted: 12 June 2020

### Abstract

In this research, novel modified silver nanoparticles using co-stabilizing agents (CT-EDTA-L-TA-AgNPs) were developed and synthesized as colorimetric sensor for determination of iron (III). The selectivity of CT-EDTA-L-TA-AgNPs with various cations, such as Cd(II), Cr(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) were carried out. The results indicated that synthesized silver nanoparticles showed high selectivity for iron (III) over other cations. The color of a solution obviously turned from yellow to dark brown. The CT-EDTA-L-TA-AgNPs-based colorimetric sensor was then applied for determination of iron (III). The results showed that a linear calibration curve was obtained over the concentration range of 0.40–100 mg/L with good correlation coefficients ( $r^2=0.9988$ ). The limit of detection (LOD) was 0.10 mg/L and the limit of quantitation (LOQ) was 0.40 mg/L. The developed method was successfully applied for quantitative analysis of iron (III) in wastewater from automotive factory. The results were in good agreement with those obtained by the Atomic Absorption Spectroscopy.

**Keywords:** Modified silver nanoparticles, Iron(III), Wastewater, Co-stabilizing agents

### บทนำ

เหล็ก (Iron: Fe) เป็นโลหะชนิดหนึ่งที่พบได้มากในธรรมชาติ มีบทบาทความสำคัญต่อระบบนิเวศ สิ่งแวดล้อม รวมถึงเป็นองค์ประกอบสำคัญในร่างกายมนุษย์ โดยมีหน้าที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการเมแทบอลิซึม การขนส่งออกซิเจนในกระแสเลือด

รวมถึงการสร้างสารสื่อประสาทและฮอร์โมนบางชนิด (Basiri *et al.*, 2018) อย่างไรก็ตาม หากร่างกายได้รับธาตุเหล็กในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลทำให้ตับและไตทำงานผิดปกติ เกิดภาวะโรคตับแข็ง ตับอักเสบ โรคมะเร็ง และโรคเบาหวาน เป็นต้น แต่หากร่างกายได้รับธาตุเหล็กในปริมาณที่ไม่เพียงพอต่อความต้องการจะทำให้

ร่างกายนั้นเกิดภาวะขาดธาตุเหล็ก ภาวะโลหิตจาง เกิดอาการอ่อนเพลีย ว่างซึม รวมไปถึงภาวะขาดออกซิเจน เป็นต้น (Nayab and Shkir, 2017) นอกจากผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์แล้วปริมาณของเหล็ก (III) ที่ไม่เหมาะสมยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย เพราะโดยทั่วไปสามารถพบธาตุเหล็กได้ในแหล่งน้ำธรรมชาติในรูปของสารประกอบเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) มากที่สุด (Hem and Cropper, 1962) โดยสารประกอบเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์นั้นสามารถตกตะกอนในรูปของเฟอร์ริกออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งมีคุณสมบัติในการดูดซับโลหะอื่น ๆ ดังนั้นปริมาณเหล็ก (III) ในแหล่งน้ำจึงสามารถเป็นตัวควบคุมการถ่ายโอนความเป็นพิษของโลหะหนักชนิดอื่น ๆ ที่มีอยู่ในระบบนิเวศได้ (Masawat, 2011) อย่างไรก็ตามปริมาณของเหล็ก (III) ที่มากเกินไปสามารถทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับระบบท่อส่งน้ำได้ เนื่องจากทำให้การเจริญเติบโตของ iron-oxidizing bacteria เป็นไปอย่างรวดเร็วเป็นสาเหตุทำให้น้ำดื่มมีรสขชาติและกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ (Promsorn, 2014)

ด้วยความสำคัญของธาตุเหล็กที่กล่าวมาข้างต้นนั้น การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่างต่าง ๆ โดยเฉพาะตัวอย่างอาหารและตัวอย่างน้ำจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก ในปัจจุบันนี้ได้มีนักวิจัยพัฒนาและคิดค้นเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ตรวจวัดปริมาณของเหล็ก (III) เช่น เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชัน สเปกโทรสโกปี (Bag, Turker and Lale, 2000) เทคนิคแมสสเปกโตรเมตรี (Mohamed and Gledhill, 2015) เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรโฟโตเมตรี (Mao, He and Liu, 2010) เทคนิคแคปปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (Blatny, Kvasnicka and Kenndler, 1997)

และเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (Sobkowiak *et al.*, 2014) ถึงแม้ว่าเทคนิคดังกล่าวนี้เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพ มีความไวสูง มีความเที่ยงและความแม่นยำดี อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ยังคงใช้เครื่องมือขนาดใหญ่ มีความซับซ้อน และมีราคาสูง จึงต้องอาศัยผู้ทำการวิเคราะห์ที่มีประสบการณ์และมีความชำนาญในการใช้เครื่องมือ อีกทั้งบางเทคนิคจำเป็นต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ที่ยุ่งยากซับซ้อน

จากข้อจำกัดต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น ทำให้ในปัจจุบันได้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาและดัดแปลงอนุภาคนาโนเงิน (silver nanoparticles: AgNPs) กันอย่างแพร่หลายเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับงานเชิงปริมาณวิเคราะห์เนื่องจากเป็นอนุภาคที่มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง (high surface-to-volume ratio) ทำให้สามารถสังเคราะห์ ปรับเปลี่ยนพื้นที่ผิวของอนุภาคได้ง่าย (Beyene *et al.*, 2017) อีกทั้งยังมีคุณสมบัติทางแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่เรียกว่าปรากฏการณ์ surface plasmon resonance (SPR) ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวส่งผลให้อนุภาคนาโนเงินมีสีแตกต่างกันออกไปตามขนาดและรูปร่างของอนุภาค (Kajikawa, 2018) สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินส่วนใหญ่ดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคเพื่อเพิ่มความคงตัวให้กับอนุภาคและความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับกับไอออนที่สนใจวิเคราะห์ จึงทำให้เป็นเซ็นเซอร์ที่มีความจำเพาะเจาะจงและความไวสูง มีราคาถูก อีกทั้งยังสามารถตรวจวัดได้ง่ายโดยใช้เครื่องวัดสี (colorimeter) หรือการมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตาเปล่า (Vinod and Anthony, 2014)

จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ามีการนำอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิว

ด้วยสารเพิ่มความคงตัวจำนวน 1 ชนิดมาใช้ในการตรวจวัดปริมาณเหล็ก (III) เช่น Gao *et al.* (2015) สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วย N-acetyl-L-cysteine และ Azimpanah *et al.* (2018) สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้สารสกัดจากใบของพืช *Cordia myxa* เป็นสารเพิ่มความคงตัว ผลการศึกษาพบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้นในงานวิจัยดังกล่าวสามารถจับกับไอออนของโลหะได้มากกว่า 1 ชนิด ทำให้ส่งผลกระทบต่อการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) จึงได้มีงานวิจัยที่พัฒนาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้สารเพิ่มความคงตัวแบบร่วมกัน (co-stabilizing agents) สำหรับการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน เพื่อให้อนุภาคนาโนเงินมีความเสถียรและมีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น เช่น Zhou *et al.* (2012) ได้พัฒนาอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้ 4-mercaptobenzoic acid และ melamine เป็นสารเพิ่มความคงตัวร่วมกัน พบว่า อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีความจำเพาะเจาะจงต่อ Mn (II) เท่านั้น และ Vinod and Anthony (2014) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินสำหรับตรวจวัด Cd (II) Hg(II) และ Pb(II) โดยใช้ N-(2-hydroxybenzyl)-valine และ N-(2-hydroxybenzyl)-isoleucine เป็นสารเพิ่มความคงตัวร่วมกับ sodium citrate และ ethylenediamine tetraacetate พบว่า สามารถเพิ่มความจำเพาะเจาะจงและประสิทธิภาพในการตรวจวัดแต่ละโลหะที่สนใจวิเคราะห์ได้อย่างจำเพาะเจาะจง โดยมีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายอย่างชัดเจนและสามารถติดตามได้ด้วยตาเปล่า ต่อมา Samerjai (2018) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินชนิดใหม่โดยใช้สารเพิ่มความคงตัวจำนวน 2 ชนิดได้แก่ 4-aminothiophenol และลิแกนด์ schiff base-

benzene-2,4-diol (L) ในการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน พร้อมทั้งเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์แบบใช้สารเพิ่มความคงตัวเพียง 1 ชนิด (4-aminothiophenol-AgNPs และ L-AgNPs) กับแบบร่วมกัน 2 ชนิด (4-aminothiophenol-L-AgNPs) ในการตรวจวัดเหล็ก (III) พบว่าอนุภาคนาโนเงินชนิด 4-aminothiophenol-AgNPs และ L-AgNPs สามารถจับกับไอออนของโลหะได้หลายชนิด ทำให้รบกวนการตรวจวัดเหล็ก (III) ในขณะที่อนุภาคนาโนเงินชนิด 4-aminothiophenol-L-AgNPs ที่สังเคราะห์แบบ co-stabilizing agents นั้นมีความจำเพาะเจาะจงกับไอออนของเหล็ก (III) เท่านั้น โดยสารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีเหลืองอ่อน ถึงแม้ว่าการใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกัน 2 ชนิดดังกล่าวจะให้ความจำเพาะเจาะจงต่อการตรวจวัดเหล็ก (III) เป็นอย่างดี แต่อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีความเสถียรในการกระจายตัวน้อย (< 7 วัน) และมีค่าความเที่ยงในการสังเคราะห์ (inter-batch precision) ต่ำ ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดจริง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยสารเพิ่มความคงตัวแบบร่วมกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป เพื่อให้ได้อนุภาคนาโนเงินที่มีความเสถียรในการกระจายตัวและความเที่ยงในการสังเคราะห์ซ้ำสูง โดยยังคงความสามารถในการจับกับเหล็ก (III) ได้อย่างมีประสิทธิภาพและจำเพาะเจาะจง สำหรับสารเพิ่มความคงตัวที่สนใจในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ลิแกนด์ schiff base-benzene-2,4-diol sodium citrate ethylenediaminetetraacetate (EDTA) และ tannic acid โดยสารเหล่านี้

เป็นสารในกลุ่ม chelating agent ที่มีหมู่ฟังก์ชันภายในโมเลกุลสามารถจับกับไอออนของโลหะที่ต้องการตรวจวัดและจับบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงินได้ ทำให้อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นมีความเสถียรในการกระจายตัวมากขึ้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ที่เปลี่ยนแปลงสี (colorimetric sensor) ชนิดใหม่ในการตรวจวัดปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมได้เป็นผลสำเร็จและมีความน่าเชื่อถือไม่แตกต่างจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับตามมาตรฐานสากล

### วิธีดำเนินการวิจัย

เครื่องมือและสารเคมี

เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น UV-2401PC, Shimadzu) ใช้สำหรับบันทึกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและวัดค่าการดูดกลืนแสง

เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (รุ่น AVANCE 300 FT, Bruker) โดยใช้ที่ความถี่ 300 MHz สำหรับบันทึก  $^1\text{H}$  NMR และที่ความถี่ 75 MHz สำหรับบันทึก  $^{13}\text{C}$  NMR

เครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ (รุ่น Daltonics (micro TOF), Bruker) ใช้สำหรับบันทึกสเปกตรัมมวล

เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น AAnalyst 200, Perkin Elmer) ใช้เป็นเทคนิคอ้างอิงในการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่าง

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (รุ่น TECNAI G2 S-Twin, Thermo Fisher Scientific)

ใช้สำหรับบันทึกโครงสร้างของอนุภาคนาโนเงินด้านขนาดและการกระจายตัว

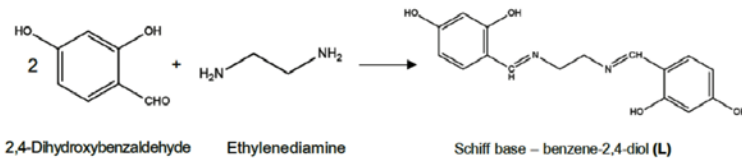
เกลือของไอออนโลหะหนักชนิดต่าง ๆ

ได้แก่  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9%)  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (98%)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%)  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%)  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99%)  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%) จากบริษัท Sigma Aldrich และ  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (95%) จากบริษัท UNILAB

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทั้งหมดเป็นประเภทสำหรับงานวิเคราะห์ทางเคมี (AR grade)

การสังเคราะห์อนุพันธ์ 4,4'-[1,2-ethanediylbis(nitrilomethylidene)]bis[1,3-benzenediol]

วิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ 4,4'-[1,2-ethanediylbis(nitrilomethylidene)]bis[1,3-benzenediol] หรือ schiff base-benzene-2,4-diol (L) ดัดแปลงมาจากงานวิจัยของ Salavati-Niasari and Bazarganipour (2009) โดยปรับขั้นตอนให้สามารถทำได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น เริ่มจากการชั่ง 2,4-dihydroxybenzaldehyde จำนวน 0.4580 กรัมละลายในเอทานอลปริมาตร 5 มิลลิลิตร นำมาผสมกับ ethylenediamine จำนวน 0.0996 กรัม กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีเหลืองของลิแกนด์ L เกิดขึ้น จากนั้นกรองและล้างตะกอนด้วยเอทานอลเย็นเก็บตะกอนไว้ในเดซิกเคเตอร์ นำตะกอนของลิแกนด์ L ที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และเทคนิคแมสสเปกโทรเมทรี แผนภาพการสังเคราะห์แสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แสดงการสังเคราะห์ 4,4'-[1,2-ethanediybis(nitrilomethylidyne)]bis[1,3-benzenediol]

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวด้วยสารเพิ่มความคงตัว 4 ชนิด (CT-EDTA-L-TA-AgNPs)

เตรียมสารละลายลิแกนด์ L สารละลาย sodium citrate (CT) สารละลาย EDTA และสารละลาย tannic acid (TA) เข้มข้น  $5 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร จากนั้นผสมสารละลายทั้งหมดลงในขวดรูปชมพู่ปริมาตรอย่างละ 10 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เติมสารละลาย  $\text{NaBH}_4$  ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-2}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วกวนต่อที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ความเข้มข้น  $5 \times 10^{-4}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 40 มิลลิลิตร และกวนต่ออีก 20 นาที จะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเป็นสีเหลืองเข้ม นำสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์โครงสร้างเบื้องต้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคยววิวิธีเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรีโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร สำหรับการศึกษาคงตัวของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้ เก็บสารละลายอนุภาคนาโนเงินในขวดแก้วใสที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 20 วันเพื่อเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่ระยะเวลาต่าง ๆ

การศึกษาคงตัวของอนุภาคนาโนเงิน

นาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

ทดสอบสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่สังเคราะห์ได้กับสารละลายไอออนบวกแต่ละชนิดได้แก่ แคลเซียม (II) โคโรเนียม (III) คอปเปอร์ (II) เหล็ก (II) เหล็ก (III) แมงกานีส (II) นิกเกิล (II) ตะกั่ว (II) และสังกะสี (II) โดยผสมสารละลายไอออนบวกความเข้มข้น  $1.0 \times 10^{-2}$  โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตร ลงในสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร เปรียบเทียบสเปกตรัมและสีของสารละลายของอนุภาคนาโนเงินเมื่อทดสอบด้วยไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

การศึกษาผลการรบกวนของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการวิเคราะห์เหล็ก (III) ด้วย CT-EDTA-L-TA-AgNPs

นำสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.0 ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตรผสมกับสารละลายมาตรฐานเหล็ก (III) เข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตร นำสารละลายผสมไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตร จากนั้นนำสารละลายผสมมาเติมสารละลายไอออนแต่ละชนิด ได้แก่ แคลเซียม (II) โคโรเนียม (III) คอปเปอร์ (II) เหล็ก (II) แมงกานีส (II) นิกเกิล (II) ตะกั่ว (II) สังกะสี (II) คลอไรด์ ซัลเฟต ไนเตรท และไนไตรท์

ในช่วงระดับความเข้มข้น 2.50–250 เท่าของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเหล็ก (III) แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดิมเปรียบเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ก่อนและหลังเติมสารละลายไอออนชนิดต่าง ๆ

*การประยุกต์ใช้ออนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำเสีย*

นำตัวอย่างน้ำเสียแต่ละตัวอย่างที่เกิดจากกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมขนาดหนักที่กรองด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 เพื่อแยกตะกอนและสารแขวนลอยออก ปริมาตร 100 ไมโครลิตร ผสมกับสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.0 ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตร วิเคราะห์ซ้ำตัวอย่างละ 3 ครั้ง เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) ในแต่ละตัวอย่างโดยเทียบจากกราฟมาตรฐาน จากนั้นเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากการใช้ออนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่พัฒนาขึ้นกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิก แอสซอร์ปชันสเปกโทรสโกปีตามวิธีมาตรฐาน ASTM D1068 โดยนำตัวอย่างน้ำเสียที่ผ่านการกรองแล้วมาเจือจาง 5 เท่าด้วยสารละลายกรดไนตริกเจือจางก่อนนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 248.3 นาโนเมตร ด้วยเครื่องอะตอมมิก แอสซอร์ปชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ และนำค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างเจือจางไปเทียบหาปริมาณเหล็ก (III) จากกราฟมาตรฐาน

### ผลการวิจัย

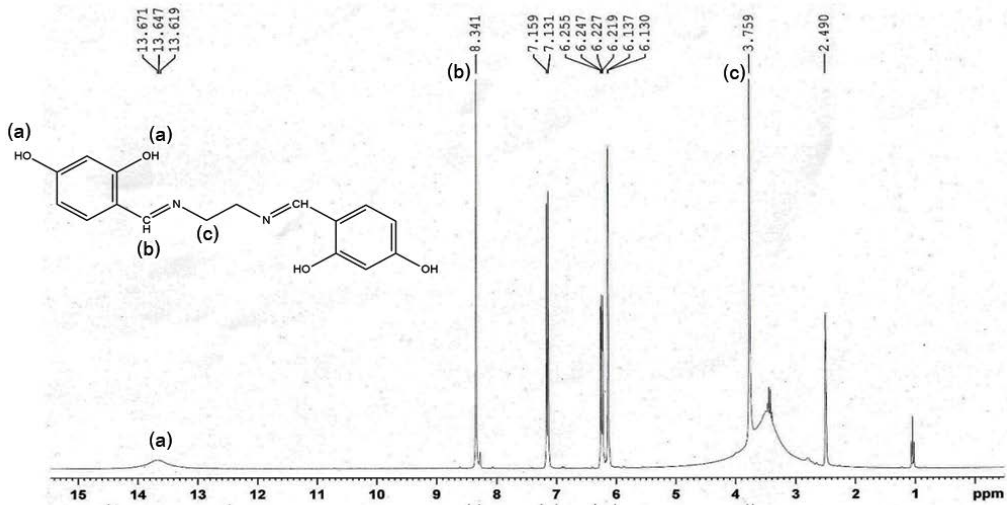
จากผลการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับการนำสารเพิ่มความคงตัว ได้แก่ สารละลายลิแกนด์

L (schiff base-benzene-2,4-diol) สารละลายไซเตียมซีเตรต (CT) สารละลายอีดีทีเอ (EDTA) และสารละลายกรดแทนนิก (TA) มาใช้ร่วมกันในการดัดแปลงพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกันจำนวน 2–3 ชนิดนั้นมีความเสถียรในการกระจายตัวมากขึ้น แต่เมื่อนำไปทดสอบความจำเพาะเจาะจงกับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ พบว่า อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ไม่จำเพาะเจาะจงต่อเหล็ก (III) สามารถจับกับไอออนบวกได้หลายชนิด ได้แก่ เหล็ก (II) เหล็ก (III) ตะกั่ว (II) และสังกะสี (II) ซึ่งส่งผลกระทบต่อการทำงานของเหล็ก (III) จึงทำให้คณะผู้วิจัยสนใจศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกันจำนวน 4 ชนิดได้เป็นอนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวชนิด CT-EDTA-L-TA-AgNPs สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดเหล็ก (III) ต่อไป

ในการสังเคราะห์ CT-EDTA-L-TA-AgNPs จะเห็นได้ว่ากระบวนการสังเคราะห์ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์ schiff base-benzene-2,4-diol (L) จากการทำปฏิกิริยารวมตัวระหว่าง 2,4-dihydroxy benzaldehyde กับ ethylenediamine เมื่อพิสูจน์โครงสร้างของลิแกนด์ L ด้วยเทคนิค NMR พบว่า  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ), 300 MHz  $\delta$  (ppm): 3.76 (s, 4H,  $2\text{CH}_2$ ), 6.13 (d,  $J=2.1$  Hz, 2H, ArH), 6.23 (dd,  $J=8.4, 2.2$  Hz, 2H, ArH), 7.15 (d,  $J=8.5$  Hz, 2H, ArH), 8.34 (s, 2H,  $2\text{xCH}$ ), 13.62–13.67 (Br\_s, 4H, OH) แสดงดังภาพที่ 2 สำหรับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MS พบว่า LRMS-TOF:  $m/z$  301.5  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (คำนวณสำหรับ  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ : 300.309 g/mol) จากผลการพิสูจน์โครง-

สร้างจะเห็นว่าผลการวิเคราะห์สเปกตรัมกับโครงสร้างของ **L** (ภาพที่ 2) ซึ่งลักษณะโครงสร้างที่ได้

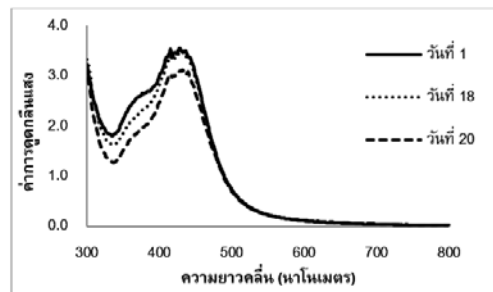
สเปกตรัมโครงสร้างที่เคยรายงานก่อนหน้านี้ (Salavati-Niasari and Bazarganipour, 2009)



ภาพที่ 2 สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR ของลิแกนด์ L

และขั้นตอนที่ 2 เป็นการนำลิแกนด์ **L** ที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นสารเพิ่มความคงตัวร่วมกับสารในกลุ่ม chelating agent อีก 3 ชนิด ได้แก่ CT EDTA และ TA เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวชนิด CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่มีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลือง (ภาพที่ 5(ก)) เมื่อนำไปศึกษาความสามารถในการดูดกลืนแสงของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs ด้วยเทคนิคยูวีวิซิบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี พบว่า อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้นั้นมีค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) เท่ากับ 430 นาโนเมตร และเมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายดังกล่าวภายใต้สภาวะปกติเป็นระยะเวลา 20 วัน ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 3 จะเห็นได้ว่าลักษณะสเปกตรัมและค่าการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงินมีค่าลดลง 1.7% และ 10.6% ภายในระยะเวลา 18 และ 20 วัน ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึง

ความเสถียรในการกระจายตัวของอนุภาคนาโนเงินที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Samerjai *et al.*, 2018)

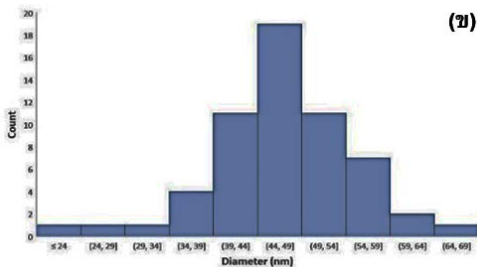
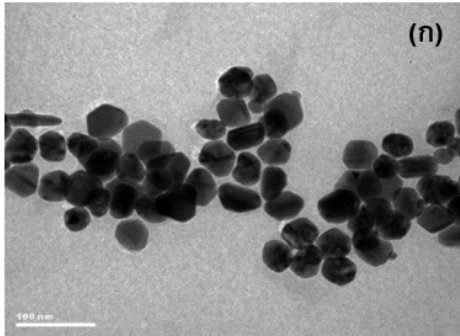


ภาพที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่เก็บภายใต้สภาวะปกติเป็นระยะเวลา 1-20 วัน

เมื่อนำอนุภาค CT-EDTA-L-TA-AgNPs ไปพิสูจน์ลักษณะด้านขนาดและการกระจายตัวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน พบว่า อนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม



และมีการกระจายตัวอย่างชัดเจนในสารละลาย (ภาพที่ 4(ก)) โดยมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 50 นาโนเมตรแสดงในภาพที่ 4 (ข)

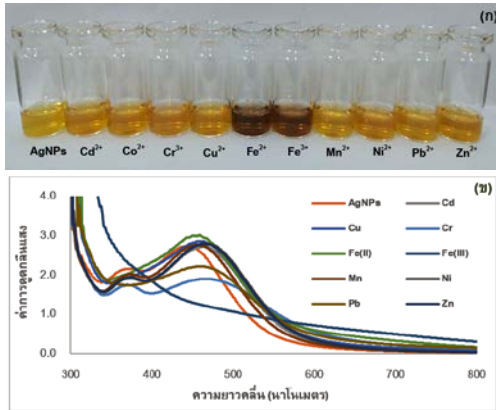


ภาพที่ 4 (ก) ภาพถ่ายของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs จากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนประชากรและขนาดของอนุภาค CT-EDTA-L-TA-AgNPs

เมื่อศึกษาความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับไอออนบวกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ แคดเมียม (II) โครเมียม (III) คอปเปอร์ (II) เหล็ก (II) เหล็ก (III) แมงกานีส (II) นิกเกิล (II) ตะกั่ว (II) และสังกะสี (II) ผลการทดลอง พบว่า มีเพียงไอออนของเหล็ก (II) และเหล็ก (III) ที่ทำให้สารละลายอนุภาคนาโนเงินเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลเข้ม แสดงดังภาพที่ 5(ก) แต่เมื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี วิชิตีเบลสเปกโทรโฟโตเมทรีในช่วงความยาวคลื่น

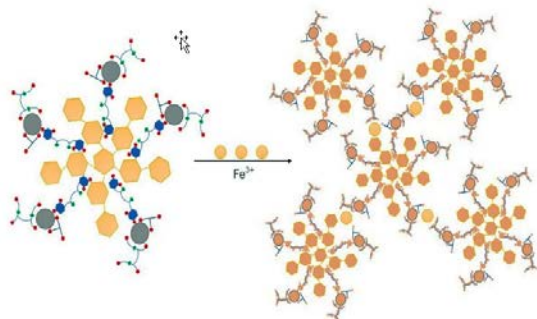
300–800 นาโนเมตร พบว่ามีเพียงไอออนของเหล็ก (III) เท่านั้นที่ทำให้สเปกตรัมและค่าการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปอย่างชัดเจน (ภาพที่ 5(ข)) โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 430 นาโนเมตรซึ่งเป็นค่า  $\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงินมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตรมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) และเหล็ก (III) สามารถจับกับอะตอมของออกซิเจน (O) และไนโตรเจน (N) ของสารเพิ่มความคงตัวที่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนเงิน ทำให้อนุภาคนาโนเกิดการรวมตัว (aggregation) ส่งผลให้อนุภาคนาโนเงินมีขนาดที่เปลี่ยนแปลงไป (Wei *et al*, 2018; Zhou *et al*, 2012) ในขณะที่การเติมเหล็ก (II) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมเพียงเล็กน้อย เนื่องจากเหล็ก (II) สามารถเกิดปรากฏการณ์ LMCT ได้น้อยเมื่อเทียบกับเหล็ก (III) ที่สามารถเกิดได้ดีกว่าอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นถึงความจำเพาะเจาะจงของอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในการใช้เป็นตัวเซ็นเซอร์ตรวจวัดปริมาณเหล็ก (III) ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตร ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับปริมาณของเหล็ก (III) ที่เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง อีกทั้งยังเป็นความยาวคลื่นที่ไม่มีสัญญาณรบกวนจากไอออนของโลหะชนิดอื่น ๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตรสำหรับการติดตามสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงระหว่างเหล็ก (III) กับอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ต่อไป

ภาพที่ 6 เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่แสดงการเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนเงินหลังจากเติม



ภาพที่ 5 (ก) สีของสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ก่อนและหลังเติมไอออนบวกชนิดต่าง ๆ (ข) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ก่อนและหลังเติมไอออนบวกชนิดต่าง ๆ

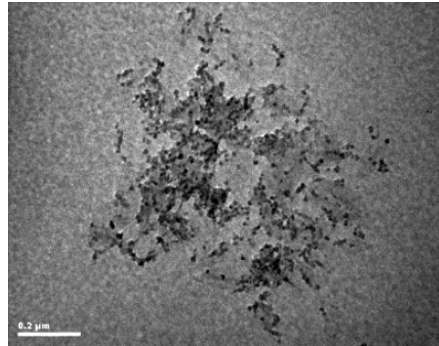
เหล็ก (III) จะเห็นได้ว่า ก่อนการเติมสารละลายเหล็ก (III) อนุภาคนาโนเงินกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในสารละลาย (ภาพที่ 4(ก)) แต่เมื่ออนุภาค



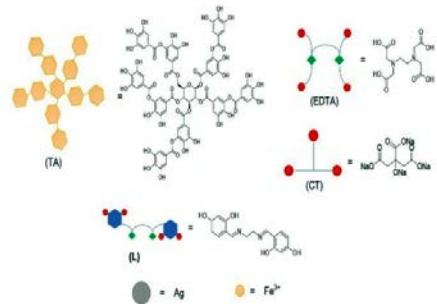
ภาพที่ 7 กลไกที่เป็นไปได้ของการจับกันระหว่าง CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับเหล็ก (III)

การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในช่วง pH= 3-10 แสดงในภาพที่ 8 จะเห็นได้ว่าที่ pH=3-4 ค่า  $\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs เกิดการ shift เล็กน้อยและมีค่าการดูดกลืนแสงลดลงเนื่องมาจากการสลายตัวของอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในขณะที่ pH  $\geq$  5 ค่า

นาโนเงินจับกับไอออนของเหล็ก (III) ส่งผลให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยจากผลการทดลองทั้งหมดสามารถนำเสนอกลไกที่เป็นไปได้ของการจับกันระหว่าง CT-EDTA-L-TA-AgNPs กับเหล็ก (III) แสดงในภาพที่ 7



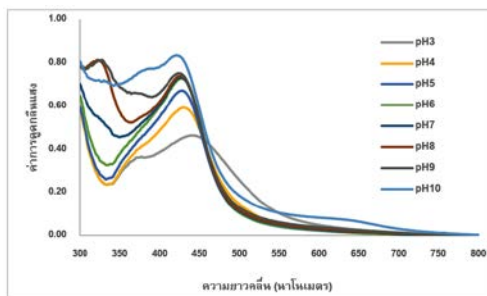
ภาพที่ 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs หลังเติมเหล็ก (III)



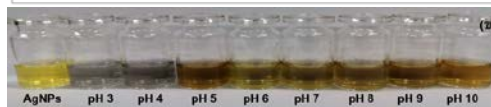
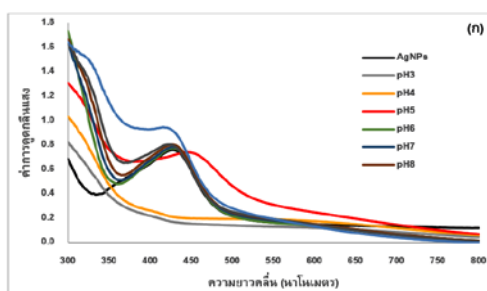
$\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงินไม่มีการเปลี่ยนแปลงแสดงถึงความเสถียรของอนุภาคนาโนเงินในช่วง pH ดังกล่าว เมื่อศึกษาผลของ pH ที่มีต่อการตรวจวัดเหล็ก (III) ของอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในช่วง pH=3-10 แสดงผลในภาพที่ 9 พบว่าที่ pH=3-4 เมื่อเติมสารละลายเหล็ก (III) ลงในอนุภาคนาโนเงิน สัญญาณค่า

การดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงิน ลดลงอย่างชัดเจนเนื่องจากอนุภาคนาโนเงินเกิดการสลายตัว ซึ่งสอดคล้องกับสีของสารละลายที่เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเทา เมื่อเติมสารละลายเหล็ก (III) ลงในอนุภาคนาโนเงิน ในช่วง pH=6–10 ค่า  $\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงิน ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแสดงว่า CT-EDTA-L-TA-AgNPs ไม่เกิดการจับกับเหล็ก (III) ในขณะที่ pH=5 เมื่อเติมสารละลายเหล็ก (III) ลงไป อนุภาคนาโนเงินสามารถจับกับเหล็ก (III) ได้ ทำให้อนุภาคนาโนเงินเกิดการรวมตัวและมีขนาดใหญ่ขึ้น สอดคล้องกับการ shift ของ  $\lambda_{max}$  ของอนุภาคนาโนเงินไปทางความยาวคลื่นสูงขึ้น และสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลเข้ม ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิด charge-transfer ของสารเพิ่มความคงตัวที่อยู่บนผิวของอนุภาคนาโนเงินไปยังเหล็ก (III) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือก pH=5 เป็นสภาวะสำหรับการตรวจวัดเหล็ก (III) ต่อไป

สำหรับการศึกษาผลการรบกวนของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) เมื่อใช้ CT-EDTA-L-TA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด โดยวิเคราะห์สารละลายเหล็ก (III) ที่ระดับความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และติดตามค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตร จากนั้นเติมไอออนชนิดอื่น ๆ ลงไปที่ระดับความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วเปรียบเทียบกับสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ โดยค่าขีดจำกัดความอดทน (tolerance limit) หมายถึงความเข้มข้นของไอออนรบกวนที่เติมลงไปแล้วไม่ทำให้สัญญาณของสารละลายเหล็ก (III) เปลี่ยนแปลงไปเกินร้อยละ 5 จะเห็นได้จากผลการทดลอง



ภาพที่ 8 สเปกตรัมของสารละลายอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ในช่วง pH 3–10



ภาพที่ 9(ก) สเปกตรัมของสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs (ข) สีของสารละลาย CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่เปลี่ยนไปหลังเติมเหล็ก (III) ที่ pH ต่าง ๆ เปรียบเทียบกับสารละลายก่อนเติม (AgNPs)

ในตาราง 1 ว่าไอออนส่วนใหญ่ที่เติมลงไปจะส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์ที่ระดับความเข้มข้นสูงมาก มีเพียงเหล็ก (II) เท่านั้นที่สามารถรบกวนการวิเคราะห์ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ดังนั้นถ้าในตัวอย่างมีไอออนของเหล็ก (II) ปนเปื้อนที่ระดับความเข้มข้นสูงอาจต้องอาศัยวิธีการเตรียมตัวอย่างที่เหมาะสมเพื่อกำจัดเหล็ก (II) ก่อนวิเคราะห์ อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปในตัวอย่างน้ำจากแหล่งต่าง ๆ มักพบปริมาณเหล็ก (II) ใน

ระดับความเข้มข้นต่ำกว่า 50 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก  
 ดังนั้นงานวิจัยนี้การใช้ CT-EDTA-L-TA-AgNPs (III) ในตัวอย่างน้ำจึงไม่มีผลรบกวนจากเหล็ก (II)

**ตาราง 1** ค่าขีดจำกัดความอดทนของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs สำหรับใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ  
 เหล็ก (III) ที่พัฒนาขึ้น

| ไอออนรบกวน                             | ค่าขีดจำกัดความอดทน (มิลลิกรัมต่อลิตร) |
|--|--|
| แมงกานีส (II) คลอไรด์ ซัลเฟต และไนเตรท | มากกว่า 2500                           |
| แคดเมียม (II)                          | 1000                                   |
| คอปเปอร์ (II) และไนไตรท์               | 500                                    |
| นิกเกิล (II) และ สังกะสี (II)          | 250                                    |
| โครเมียม (III) และ ตะกั่ว (II)         | 200                                    |
| เหล็ก (II)                             | 50                                     |

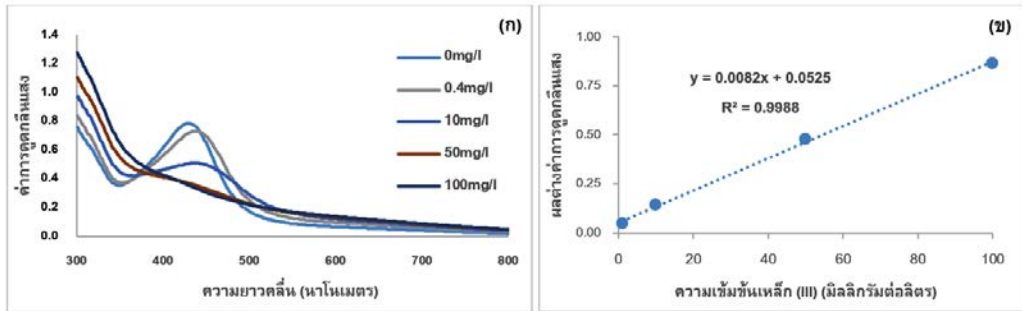
เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ขึ้น มาประยุกต์ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) โดยศึกษาประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ในด้านต่าง ๆ พบว่าวิธีวิเคราะห์นี้ให้ความเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้น 0.40–100 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์เชิงเส้นที่ดี ( $r^2 = 0.9988$ ) ดังแสดงในภาพที่ 10 ค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัด (LOD) และค่าขีดจำกัดต่ำสุดของการวิเคราะห์ปริมาณ (LOQ) คำนวณได้จากสามเท่าและสิบเท่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของการวัดสัญญาณสารละลายแบบองค์จำนวน 10 ซ้ำ พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.10 และ 0.40 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับสำหรับการศึกษาความเที่ยงของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs แบบภายใน batch เดียวกัน (intra-day study) และระหว่าง batch (inter-batch study) เมื่อนำมาใช้ในการตรวจวัดเหล็ก (III) ที่ระดับความเข้มข้น 0.4 40 และ 80 มิลลิกรัมต่อลิตร พบว่ามีค่า %RSD อยู่ในช่วง 1.21–1.74 สำหรับภายใน batch และอยู่ในช่วง 2.20–2.90 สำหรับ

ระหว่าง batch แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถสังเคราะห์ซ้ำได้โดยยังคงให้ประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณเหล็ก (III) ได้เป็นอย่างดี

เมื่อนำอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ไปใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมยานยนต์แห่งหนึ่ง จำนวน 5 ตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์แสดงดังตาราง 2 จากนั้นนำผลการวิเคราะห์ไปเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีซึ่งจัดเป็นเทคนิคมาตรฐานสากลด้วยการประเมินทางสถิติแบบ paired *t*-test พบว่าผลการวิเคราะห์จากทั้งสองวิธีนี้ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ( $p=0.93$ ) สำหรับการศึกษาค่าร้อยละของการคืนกลับทำโดยการเติมสารละลายมาตรฐานเหล็ก (III) ลงในตัวอย่างน้ำเสียให้มีความเข้มข้น 10.0 มิลลิกรัมต่อลิตร ผลการทดลองพบว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมีค่าร้อยละของการ

คืนกลับอยู่ในช่วง 98.7–104.6 และมีค่าร้อยละความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (% RSD) เป็นที่น่าพอใจ (ตาราง 2) แสดงให้เห็นว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นโดยใช้อนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-

L-TA-AgNPs เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดสามารถใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำเสียได้เป็นผลสำเร็จ



ภาพที่ 10 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ ของเหล็ก (III) (ข) กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของเหล็ก (III) กับผลต่างค่าการดูดกลืนแสงของ CT-EDTA-L-TA-AgNPs

ตาราง 2 ปริมาณของเหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำเสียเมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น (CT-EDTA-L-TA-AgNPs) และวิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (AAS) และค่าร้อยละการคืนกลับเมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้น

| ตัวอย่างน้ำเสีย | ปริมาณเหล็ก (III) (RSD, n=3) (มิลลิกรัมต่อลิตร) |                     | Recovery (RSD, n=3) (%) |
|-----------------|---|---------------------|-------------------------|
|                 | CT-EDTA-L-TA-AgNPs                              | AAS                 |                         |
| ตัวอย่างที่ 1   | 23.27 ± 0.67 (2.88)                             | 22.98 ± 0.02 (0.09) | 104.4 (2.3)             |
| ตัวอย่างที่ 2   | 19.02 ± 0.68 (3.57)                             | 18.81 ± 0.05 (0.27) | 102.1 (3.4)             |
| ตัวอย่างที่ 3   | 18.11 ± 0.30 (1.65)                             | 18.23 ± 0.03 (0.16) | 103.0 (1.9)             |
| ตัวอย่างที่ 4   | 15.34 ± 0.61 (3.97)                             | 15.57 ± 0.04 (0.26) | 98.7 (2.7)              |
| ตัวอย่างที่ 5   | 16.26 ± 0.44 (2.70)                             | 16.08 ± 0.02 (0.12) | 104.6 (2.2)             |

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินที่ดัดแปลงพื้นผิวโดยใช้สารเพิ่มความคงตัวร่วมกันจำนวน 4 ชนิดได้สารละลายอนุภาคนาโนเงิน CT-EDTA-L-TA-AgNPs ที่มีลักษณะเป็นสารละลายสีเหลืองและมีความเสถียรในการกระจายตัวภายในระยะเวลาการเก็บที่สภาวะปกติไม่เกิน 20 วัน มีขนาดของอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 50

นาโนเมตร มีความจำเพาะเจาะจงต่อไอออนของเหล็ก (III) โดยสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลเข้มอย่างชัดเจน และลักษณะสเปกตรัมและสัญญาณค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 335 นาโนเมตรมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อมีการเติมสารละลายเหล็ก (III) ลงไป เมื่อนำอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณ เหล็ก (III)

พบว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นให้กราฟมาตรฐานที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.40–100 มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวัดได้และค่าขีดจำกัดต่ำสุดที่ตรวจวิเคราะห์ได้เท่ากับ 0.10 และ 0.40 มิลลิกรัมต่อลิตรตามลำดับ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมยานยนต์ได้เป็นผลสำเร็จและให้ผลการวิเคราะห์ไม่แตกต่างจากการใช้เทคนิคที่ได้มาตรฐานสากล แสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้งานได้จริง นับเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการวิเคราะห์ปริมาณเหล็ก (III) ในตัวอย่างน้ำซึ่งสามารถทำได้สะดวกรวดเร็ว ช่วยประหยัดเวลาในการวิเคราะห์มีค่าใช้จ่ายต่ำ ใช้สารเคมีในปริมาณน้อย และสามารถพัฒนาเป็นเซ็นเซอร์แบบตาเปล่าได้

### กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประจำปีงบประมาณ 2561 (สัญญาเลขที่ 238/2561) และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมถึงสถานที่ในการทำวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

Azimpanah, R., Solati, Z., and Hashemi, M. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles and their applications as colorimetric probe for determination of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  ions. *IET Nanobiotechnology* 12(5): 673–677.

Bag, H., Turker, A. R., and Lale, M. (2000).

Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite. *Talanta* 51: 1035–1043.

Basiri, S., Mehdinia, A., and Jabbari, A. (2018). A sensitive triple colorimetric sensor based on plasmonic response quenching of green synthesized silver nanoparticles for determination of  $\text{Fe}^{2+}$ , hydrogen peroxide, and glucose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 545: 138–146.

Beyene, H. D., Werkneh, A. A., Bezabh, H. K., and Ambaye, T. G. (2017). Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials and Technologies* 13: 18–23.

Blatny, P., Kvasnicka, F., and Kenndler, E. (1997). Trace determination of iron in water at the  $\mu\text{g}$  level by on-line coupling of capillary isotachopheresis and capillary zone electrophoresis with UV detection of the  $\text{EDTA-Fe(III)}$  complex. *Journal of Chromatography A* 757: 297–302.

Gao, X., Lu, Y., He, S., Li, X., and Chen, W. (2015). Colorimetric detection of iron ions (III) based on the highly sensitive plasmonic response of the N-acetyl-L-cysteine stabilized silver nanoparticles. *Analytica Chimica Acta* 879: 118–125.

Hem, J. D., and Cropper, W. H. (1962). *Chem-*

- istry of Iron in Natural Water.** Washington, DC: United States Government Publishing Office. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444641106000494?via%3Dihub>, May 21, 2019.
- Mao, J., He, Q., and Liu, W. (2010). An rhodamine-based fluorescence probe for iron (III) ion determination in aqueous solution. **Talanta** 80(5): 2093–2098.
- Masawat, P. (2011). Determination of iron(II) in natural waters using the developed microvolume autotitrator. **NU Science Journal** 8: 37–53. (in Thai)
- Mohamed, K. N., and Gledhill, M. (2015). Determination of specific iron chelator by using LC–ICP–MS and LC–ESI–MS. **Procedia Environmental Sciences** 30: 256–261.
- Nayab, P. S., and Shkir, M. (2017). Rapid and simultaneous detection of Cr(III) and Fe(III) ions by a new naked eye and fluorescent probe and its application in real samples. **Sensors and Actuators B: Chemical** 251: 951–957.
- Promsorn, T. (2014). **Iron Removal in Water with Calcium Hydroxyapatite.** Bangkok: Dhurakij Pundit University.
- Roto, R., Marcelina, M., Aprilita, N. H., Mudasir, M., Natsir, T. A., and Mellisani, B. (2017). Investigation on the effect of addition of Fe<sup>3+</sup> ion into the colloidal AgNPs in PVA solution and understanding its reaction mechanism. **Indonesian Journal of Chemistry** 17(3): 439–445.
- Salavati–Niasari, M., and Bazarganipour, M. (2009). Synthesis, characterization and alcohol oxidation properties of multi-wall carbon nanotubes functionalized with a cobalt(II) Schiff base complex. **Transition Metal Chemistry** 34: 605–612.
- Samerjai, W. (2018). **Chemosensor of Iron Detection Using 4–Aminothiophenol and Naphthalene–2–ol Derivative Modified Silver Nanoparticles.** Master of Education Thesis (Chemistry). Bangkok: Srinakharinwirot University. (in Thai)
- Sobkowiak, M., Gabrielsson, R., Inganäs, O., and Milczarek, G. (2014). Amperometric detection of iron (III) on electro conductive hydrogel based on polypyrrole and alkoxy sulfonated poly(3,4–ethylenedioxythiophene) (PEDOT–S). **Synthetic Metals** 194: 170–175.
- Verma, C., Tapadia, K., and Soni, A. B. (2017). Determination of iron(III) in food, biological and environmental samples. **Food Chemistry** 221: 1415–1420.
- Vinod, K. V., and Anthony, S. P. (2014). Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents. **Sensors and Actuators B: Chemical** 191: 31–36.

Wei, J., Chen, J., Yue, G., Hu, L., Zhao, D.,  
Zhu, J., and Zhao, P. (2018). Development  
of a novel tridentate ligand for colorime-  
tric detection of  $Mn^{2+}$  based on AgNPs.  
**Spectrochimica Acta Part A: Molecular  
and Biomolecular Spectroscopy** 202:  
244–251.

Zhou, Y., Zhao, H., Li, C., He, P., Peng, W.,  
Yuan, L., Zeng, L., and He, Y. (2012). Color-  
imetric detection of  $Mn^{2+}$  using silver nano-  
particles cofunctionalized with 4–mercap-  
tobenzoic acid and melamine as a probe.  
**Talanta** 97: 331–335.