

การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก
Development of semiconductor nanomaterials for applications in
heavy metal detection

นางสาวจมรพรรณ ยังเจริญนิยม เลขประจำตัว 5333063723
นางสาวเสริจุล เทพอารยางกุล เลขประจำตัว 5333133023

เคมี
2556



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก

Development of semiconductor nanomaterials for applications in
heavy metal detection

โดย

นางสาวจมรพรรณ ยังเจริญยืนยง เลขประจำตัว 533 30637 23

นางสาวเสริจุล เทพอารยางกุล เลขประจำตัว 533 31330 23

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก

โดย นางสาวจรรยาพรณ ยังเจริญยืนยง

นางสาวเสริจุล เทพอารยางกุล

ได้รับอนุมัติเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญฟ้า อุ่นอบ)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่เดือนพ.ศ.

ชื่อโครงการ การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำเพื่อใช้ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนัก

ชื่อนิสิตในโครงการ 1.นางสาวจรรยาพรณ ยังเจริญยืนยง เลขประจำตัว 533 30637 23

2.นางสาวเสริจุล เทพอารยางกุล เลขประจำตัว 533 31330 23

อาจารย์ที่ปรึกษา อ.ดร.นำพล อินลิ้น

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันโลหะหนักได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในชีวิตประจำวันมากมาย แต่นอกจากประโยชน์แล้วโลหะหนักเหล่านี้ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาวัดความสามารถตรวจวัดโลหะหนัก โลหะหนักที่สนใจในงานวิจัยนี้คือปรอท เพราะได้สังเกตเห็นถึงผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม เพื่อให้การตรวจวัดหาปรอทมีความสะดวกยิ่งขึ้น งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษคือการเรืองแสง โดยการเรืองแสงนั้นสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามขนาดเมื่ออนุภาคดังกล่าวอยู่ในระบบที่มีปรอทปนเปื้อนการเรืองแสงจะลดลง ทำให้ง่ายต่อการสังเกต แต่เนื่องจากในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการนำวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำนี้ตรวจวัดปรอทในสภาพ *In vitro* โดยใช้อนุภาคที่มีประจุลบ ซึ่งถูกรบกวนจากโปรตีนและชีวโมเลกุลอื่น ๆ ในสิ่งมีชีวิต ทำให้การใช้วัดปริมาณปรอทในสิ่งมีชีวิตยังไม่ได้ผลที่แม่นยำนัก ดังนั้นเพื่อให้สามารถนำวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำนี้ไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายขึ้น ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการปรับเปลี่ยนพอลิเมอร์ที่เคลือบผิวให้มีประจุบวก โดยคาดหวังว่าประจุบวกบนพอลิเมอร์ที่เคลือบผิววัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำนี้จะเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตมากขึ้น วัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ มีส่วนประกอบ 3 ส่วน ส่วนที่หนึ่งคือแกนกลาง เป็นสารประกอบของแคดเมียมซีลีไนด์ โดยนำสารเชิงซ้อนของแคดเมียมและซีลีเนียมมาทำปฏิกิริยากันโดยมีเฮกซะเดซิลามีนและไตรออกทิลฟอสฟีนเป็น surfactant ภายใต้อุณหภูมิในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 360°C ส่วนประกอบที่สองคือส่วนเปลือกหุ้ม ซึ่งใช้สารประกอบซิงค์ซัลไฟด์ที่ได้จากซิงค์อะซีเตตไดไฮเดรตทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ และส่วนที่สามคือส่วนของพอลิเมอร์ ซึ่งพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นพอลิเมอร์ที่ปรับปรุงมาจากพอลิเอทิลีนอิมินทำปฏิกิริยากับกรดไอเลอิกผ่านวิธี EDC-Coupling เพื่อให้มีคุณสมบัติเป็นโมเลกุลที่มีทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว จากนั้นนำพอลิเมอร์ที่ได้นี้มาติดกับวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีการสร้างไมเซลล์ จะได้วัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำที่กระจายตัวในน้ำได้ดีและมีผิวเป็นประจุบวก นำสารที่ได้นี้วัดค่าการเรืองแสงเทียบกับค่าการเรืองแสงเมื่อตรวจวัดปรอท ผลที่ได้คือ วัสดุนาโนสารกึ่งตัวนำเมื่อทำการ

ตรวจวัดปรอทนั้นจะมีค่าการเรืองแสงลดลง และเมื่อนำวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำนี้ตรวจวัดปรอทในระบบที่มีชีวโมเลกุลต่าง ๆ พบว่าได้สัญญาณการตรวจวัดที่ดี



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Title : Development of semiconductor nanomaterials for applications in heavy metal detection

Student names Jamornpan Yangcharoenyuenyong ID 533 30637 23

Serichul Theparayangkul ID 533 31330 23

Advisor Dr. Numpon Insin

Department of chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2013

Abstract

Heavy metals are known to be useful in many industries; however, in contrast to their benefits, they affect living organisms and environment as well. To prevent the contamination of heavy metals into environment, efficient heavy metal sensors should be used. In this project, we prepared and studied materials for metal sensing. The heavy metal of our focus is mercury because it highly affects to living organisms and environment. For the convenience and high sensitivity of mercury detection, we used fluorescent sensors using semiconductor nanoparticles (Quantum Dots, QDs), materials, of which their fluorescence are tunability by their sizes. We can easily observe the quenching of their fluorescence when QDs are exposed to mercury contaminated water. From many literature reviews, anion QDs are used to detect mercury *in vitro* but the result of detecting *in vivo* is still not accurate because they were interfered from proteins and other biomolecules in organisms. In this study, we modified the QDs with polymer coating surface to be cationic to reduce the problems of nonspecific binding interference and increase their usefulness and biocompatibility. QDs consist of three parts, i.e. cores, shells and coating. Cores were cadmium selenide nanocrystals that were prepared from the reaction of cadmium and selenium complexes in presence of hexadecylamine and trioctylphosphine under nitrogen and at temperature 360°C. The second part is shell. Shell is zinc sulfide compound that was formed by the reaction of zinc acetate dihydrate and sulfur. The third part is polymer that was modified from poly(ethyleneimine) reacting with oleic acid through EDC-Coupling process to create an amphiphilic molecule. The amphiphilic polymer was coated onto QD surface by micelle formation. The QDs were dispersed into water and their surfaces are of positive charges. For the mercury detection, fluorescence of QDs in mercury-contaminated water is quenched. The results indicated that the PEI-QDs could be useful for *in vivo* detection of heavy metals.

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยรายงานฉบับนี้จะไม่สำเร็จได้หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ และแนวทาง ในการดำเนินงานวิจัย อีกทั้งสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆมาโดยตลอดเป็นอย่างดี และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. เฟื่องฟ้า อุ่นอบ และผศ.ดร. บุญรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ ที่ยินดีสละเวลาในการตรวจทานแก้ไข ให้คำแนะนำและให้เกียรติเป็นประธานและกรรมการในการสอบ งานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณนายศราวุธ แผ่นทอง นางสาวภัทราภรณ์ จันทร์หอม นายกรกฎ นิยมस्थ्य นางสาววิษชุดา อินจำปา และนางสาวภวิศรา นันทสุรศักดิ์ สำหรับคำปรึกษา รวมถึงเทคนิควิจัยใน ครั้งนี้ ตลอดจนนิสิตปริญญาโทและปริญญาเอกในหน่วยวิจัยทุกคนที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิค ต่างๆ การดูแลรักษาเครื่องมือ และเชื้อเพื่ออุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็น รวมถึงให้ความช่วยเหลือ ในการวิเคราะห์ทางเทคนิคฟลูออโรสเปกโตรสโกปี ยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี และอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสนับสนุนในการ ดำเนินการวิจัยในครั้งนี้ ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากคุณพ่อคุณแม่ และครอบครัว รวมทั้งเพื่อนๆ พี่ๆและน้องๆในภาควิชาเคมี ผู้วิจัยขอระลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมา ข้างต้น และบุคคลที่มีได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้

ผู้วิจัย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ช
สารบัญตาราง	ณ
สารบัญรูปประกอบ	ญ
สารบัญภาคผนวก	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 มूलเหตุจูงใจ	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ	2
1.2.1 ควอนตัมดอท (Quantum Dots)	2
1.2.2 คุณสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ	6
1.2.3 โลหะหนัก	7
1.3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย	11
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	12
2.2 สารเคมี	13
2.3 วิธีการสังเคราะห์	15

2.3.1 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท (CdSe)	15
2.3.2 การสังเคราะห์เปลือกหุ้มแกนกลาง (CdSe/ZnS)	16
2.3.3 การปรับปรุงพอลิเมอร์พอลิเอทิลีนอิมมีน	17
2.3.4 การเคลือบพอลิเอทิลีนอิมมีนที่ผ่านการปรับปรุงแล้วบนผิวควอนตัมดอท	18
2.3.5 การทดสอบความสามารถของควอนตัมดอทในการตรวจสอบปรอท	18
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1 การสังเคราะห์	19
3.1.1 การสังเคราะห์ควอนตัมดอท	19
3.1.2 การปรับปรุงพอลิเมอร์	22
3.2 การวิเคราะห์ปริมาณปรอท (II)	23
3.2.1 ควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง	24
3.2.2 ควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมมีนที่ผ่านการปรับปรุง	25
3.3 เปรียบเทียบการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อทำการตรวจวัดปรอท (II)	26
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	
4.1 สรุปผลการทดลอง	28
4.2 การพัฒนางานวิจัยในอนาคต	29
เอกสารอ้างอิง	30
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก	34
ภาคผนวก ข	37
ภาคผนวก ค	40
ประวัติผู้วิจัย	41

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

HDDO	Hexadecanediol
TOP	Tri-octylphosphine
TOPSe	Tri-octylphosphine selenide
HDA	Hexadecylamine
TOPO	Tri-octylphosphine oxide
mPAA	modified poly(acrylic) acid
mPEI	modified poly(ethyleneimine)



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 ค่า Quantum yield ของควอนตัมดอทเทียบกับสารมาตรฐาน



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy band gap)ตามขนาดต่างๆของควอนตัมดอท	3
รูปที่ 1.2 การเปล่งแสงของควอนตัมดอทที่เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดและความยาวคลื่นต่างๆ	4
รูปที่ 1.3 ลักษณะและโครงสร้างของควอนตัมดอท	5
รูปที่ 1.4 เปรียบเทียบช่องว่างพลังงานระหว่างแกนกลาง CdSe กับเปลือกหุ้มชนิด ZnTe และเปลือกหุ้มชนิด ZnS	5
รูปที่ 1.5 การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล	6
รูปที่ 1.6 แสดงการปรับปรุงพื้นผิวของ magnetic nanoparticles โดยใช้ Pluronic/PEI	8
รูปที่ 1.7 ภาพโครงสร้างที่แสดงให้เห็นถึงพื้นผิวที่มีประจุเป็นบวกของ PEI ที่ห่อหุ้ม ZnO	9
รูปที่ 1.8 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมและยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของคาร์บอนดอทธรรมดา กับ PEI-คาร์บอนดอท	10
รูปที่ 1.9 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอิมินเคลือบ gold nanoparticles โดยใช้ catechol-conjugate PEI สำหรับเป็นตัวขนส่ง siRNA	10
รูปที่ 3.1 เปรียบเทียบ energy band gap ของ CdSe และ ZnS	21
รูปที่ 3.2 กลไกการเกิด EDC/NHS coupling	22
รูปที่ 3.3 IR spectrum เปรียบเทียบระหว่าง PEI กับ mPEI	23
รูปที่ 3.4 การลดลงของค่า intensity ของควอนตัมดอทที่เคลือบด้วย mPAA เมื่อตรวจวัดสารละลายปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ	24
รูปที่ 3.5 การลดลงของค่า intensity ของควอนตัมดอทที่เคลือบด้วย mPEI เมื่อตรวจวัดสารละลายปรอทที่ความเข้มข้นต่างๆ	25
รูปที่ 3.6 กลไกการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ในควอนตัมดอทเมื่อทำการตรวจวัดปรอท (II)	26
รูปที่ 3.7 กราฟเปรียบเทียบการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อทำการตรวจวัดปรอท(II)	27

สารบัญภาคผนวก

	หน้า
ภาคผนวก ก	
รูปที่ 1 ลักษณะตัวอย่าง UV-visible spectrum ของ Rhodamine 6G	34
รูปที่ 2 Fluorescence spectrum ของ Rhodamine 6G	34
รูปที่ 3 ลักษณะตัวอย่าง UV-visible spectrum ของแกนกลางควอนตัมดอท	35
รูปที่ 4 Fluorescence spectrum ของแกนกลางควอนตัมดอท	35
รูปที่ 5 ลักษณะตัวอย่าง UV-visible spectrum ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้ม	36
รูปที่ 6 Fluorescence spectrum ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้ม	36
ภาคผนวก ข	
กราฟที่ 1 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ได้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตรของสาร fluorophore อ้างอิง	37
กราฟที่ 2 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ได้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร ของแกนกลางควอนตัมดอท อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.03	37
กราฟที่ 3 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ได้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลาง อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.03	38
กราฟที่ 4 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ได้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร ของแกนกลางควอนตัมดอท อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.3	38
กราฟที่ 5 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ได้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลาง อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.3	39

ภาคผนวก ค

ตารางที่ 2 ข้อมูลความสัมพันธ์ของ mPAA ที่เคลือบควอนตัมดอทสีเหลืองซึ่งมีค่า Intensity ที่ 573 nm, Area peak และความเข้มข้นต่างๆของปรอท 40

ตารางที่ 3 ข้อมูลความสัมพันธ์ของ mPEI ที่เคลือบควอนตัมดอทสีเหลืองซึ่งมีค่า Intensity ที่ 570 nm, Area peak และความเข้มข้นต่างๆของปรอท 40



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มूलเหตุจูงใจ

เนื่องจากในปัจจุบัน โลหะหนักถูกนำมาใช้ในชีวิตรประจำวันในด้านต่างๆ มากมาย ตัวอย่างเช่น ในด้านอุตสาหกรรม, การคมนาคมในด้านการสร้างพาหนะ เป็นต้น แต่นอกจากประโยชน์แล้ว โลหะหนักยังสามารถส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมรวมถึงสิ่งมีชีวิต ดังเช่นเหตุการณ์การปล่อยน้ำเสียซึ่งมีปรอทเจือปนของบริษัทซิสโตะ ในเมืองมินามาตะในปี ค.ศ. 1932-1968^[1] ส่งผลให้ชาวประมงในอ่าวมินามาตะนั้นจับปลาได้น้อยลง เนื่องจากปลาได้รับพิษจากปรอท รวมถึงผู้คนที่อาศัยอยู่ในแถบนั้นเกิดการสะสมของสารพิษปรอท ทำให้เป็นโรค “มินามาตะ” ซึ่งส่งผลต่อระบบประสาทและการทำงานของร่างกาย จากเหตุการณ์ดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าโลหะหนักสามารถสะสมในร่างกายของสิ่งมีชีวิตและทำให้เกิดอันตรายได้ จึงได้มีการศึกษาคุณสมบัติของวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำหรือควอนตัมดอท เนื่องจากควอนตัมดอทสามารถเปล่งแสงและการเปล่งแสงนี้สามารถปรับเปลี่ยนได้ตามขนาดและเมื่อควอนตัมดอททำปฏิกิริยากับโลหะหนักจะให้ค่าการเปล่งแสงที่เปลี่ยนไป รวมถึงพอลิเมอร์ที่พื้นผิวของควอนตัมดอทสามารถยึดเกาะกับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต ทำให้สามารถตรวจวัดโลหะหนักและสามารถพัฒนาไปสู่การวิเคราะห์แบบ *In vivo* จากงานวิจัยที่ผ่านมาเนื่องจากการเปล่งแสงของควอนตัมดอทยังมีความเสถียรไม่มากพอต่อการวิเคราะห์หาโลหะหนัก รวมถึงพอลิเมอร์ที่เคลือบผิวของควอนตัมดอทยังมีประสิทธิภาพในการเข้ากันกับเซลล์สิ่งมีชีวิตไม่มากพอ จึงได้มีการเสนอโครงการพัฒนาควอนตัมดอทขึ้นเพื่อหาวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดของควอนตัมดอท

1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ

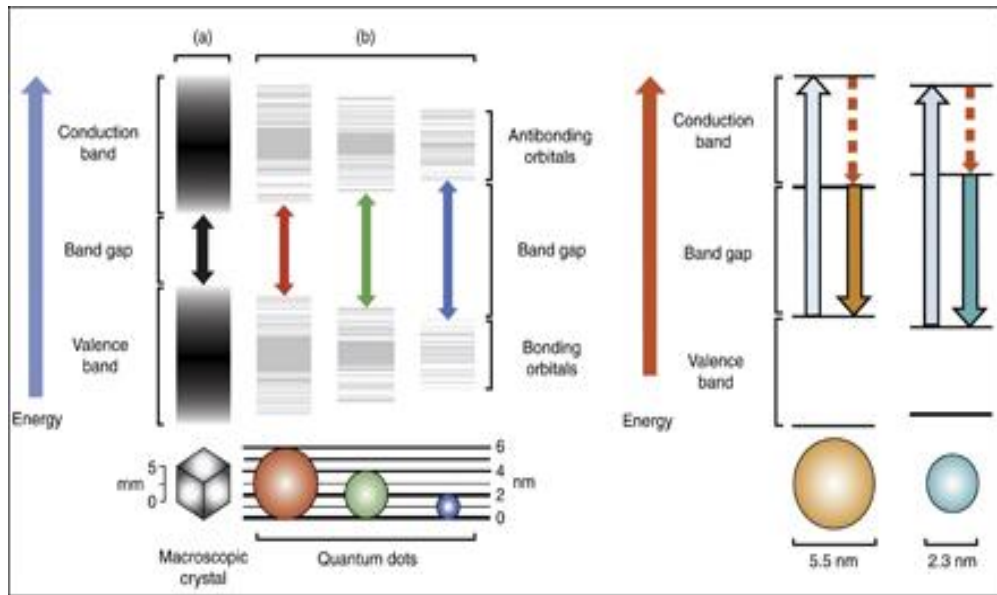
1.2.1 ควอนตัมดอท (Quantum dots)

ควอนตัมดอท (Quantum dots) หรือผลึกนาโน (nanocrystal) ของวัสดุกึ่งตัวนำเป็นอนุภาคที่มีขนาดประมาณ 2 – 10 นาโนเมตร หรือ 10-50 อะตอม มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) แคดเมียมเซเลไนด์ (CdSe) แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTe) เมื่อมองโครงสร้างในระดับนาโนจะมองเห็นโครงสร้างนี้มีลักษณะเป็นจุด (Dot) จุดระดับนาโนนี้จะแสดงพฤติกรรมภายในอะตอมหรือภายในโมเลกุลแบบควอนตัม (Quantum) ตามหลักการทางฟิสิกส์ควอนตัม (Quantum physics) นอกจากนี้ควอนตัมดอทยังมีคุณสมบัติที่เปล่งแสงได้ดีทั้งยังปรับสีของแสงที่เปล่งได้โดยเปลี่ยนขนาดและส่วนประกอบ ความสามารถในการปรับสีได้นี้เป็นสมบัติที่โดดเด่นกว่าสารฟลูออเรสเซนต์ชนิดอื่นๆ

สมบัติดังกล่าวนี้เกิดจากการที่อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในโครงสร้างนาโนของควอนตัมดอท ถูกจำกัดบริเวณการเคลื่อนที่ทั้งสามมิติไว้ (quantum confinement) ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านั้นสามารถที่จะเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัด ซึ่งจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเหมือนกับที่เกิดขึ้นในโครงสร้างขนาดใหญ่ สามารถคำนวณได้โดยใช้หลักการของ Particle in a box เพื่อหาพลังงานของอนุภาคในบริเวณที่ถูกจำกัดขอบเขต ดังสมการ

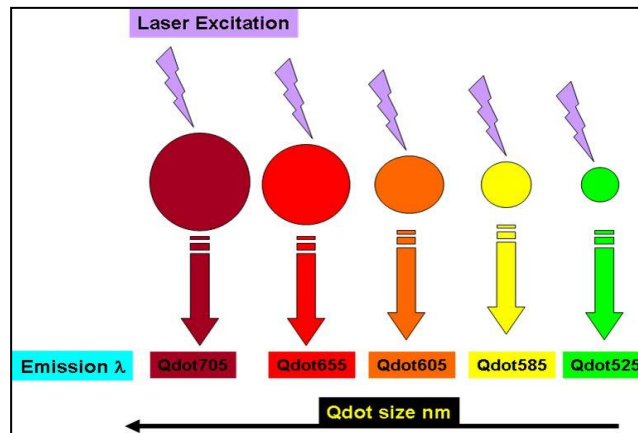
$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

การถูกจำกัดการเคลื่อนที่นี้จึงส่งผลให้เกิดระดับการส่งผ่านพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องหรือเกิดเป็นพลังงานแบบควอนตัมนั่นเองส่งผลให้ค่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนภายในควอนตัมดอทแปรเปลี่ยนไปตามขนาดโดยพบว่าควอนตัมดอทที่มีโครงสร้างขนาดเล็กจะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) กว้างกว่าควอนตัมดอทที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่กว่า ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ตามขนาดต่างๆของควอนตัมดอท^[2]

ควอนตัมดอทจะมีสมบัติที่เห็นได้อย่างชัดเจนในทางไฟฟ้าและทางแสง สมบัติเชิงแสงอย่างหนึ่งที่เป็นที่รู้จักและเห็นได้ด้วยตาเปล่าคือสีของการเปล่งแสงของควอนตัมดอทที่มองเห็นได้ มีการเปลี่ยนแปลงตามระดับขนาดของควอนตัมดอทโดยควอนตัมดอทที่มีขนาดใหญ่จะมีการเปล่งแสงที่แสดงออกมาอยู่ในขอบเขตของสีแดงและควอนตัมที่มีขนาดเล็กลงลดหลั่นกันลงมาจะมีการเปล่งแสงอยู่ในขอบเขตของสีน้ำเงินซึ่งแถบสีควอนตัมดอทที่แสดงออกมานั้นมีความสัมพันธ์กับระดับพลังงานภายในควอนตัมโดยตรง การที่ควอนตัมดอทที่มีขนาดใหญ่แสดงการเปล่งแสงอยู่ในช่วงของสีแดงเนื่องจากว่าอิเล็กตรอนภายในควอนตัมดอทนั้นมีระดับพลังงานที่มากขึ้น (เพราะที่ว่างมากขึ้น) ทำให้ควอนตัมดอทนี้ดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานน้อยจึงมีการเปล่งแสงที่อยู่ในช่วงปลายของสเปกตรัมสีแดง ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 การเปล่งแสงของควอนตัมดอทที่เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดและความยาวคลื่นต่างๆ^[3]

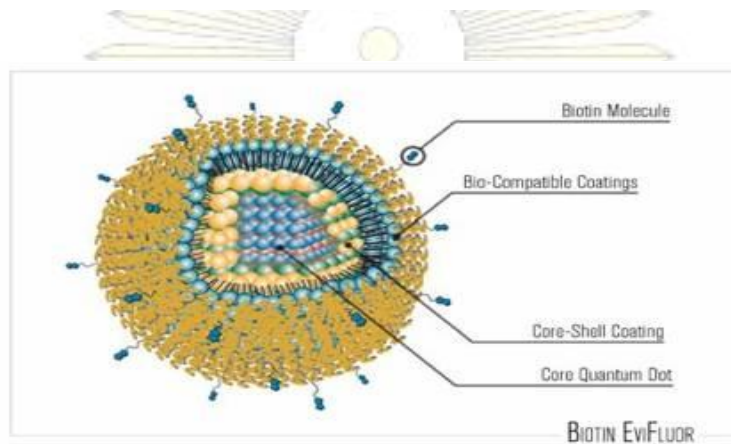
โครงสร้างพื้นฐานของควอนตัมดอทประกอบด้วย 3 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 1.3 ซึ่งได้แก่

1. แกนกลาง (Core) จะเป็นผลึกที่มีขนาดอยู่ในระดับ 2-10 นาโนเมตร และควบคุมให้มีรูปร่างตามต้องการได้ การเลือกชนิดของสารที่ใช้เป็นแกนกลางเป็นการกำหนดช่วงเปล่งแสงของควอนตัมดอทแบบหยาบ เช่นถ้าเป็นแคดเมียมซัลไฟด์จะเปล่งแสงในช่วงยูวีสีน้ำเงิน แคดเมียมเซเลไนด์จะเปล่งแสงในช่วงที่ตามองเห็น ส่วนรูปร่างและขนาดของอนุภาคจะเป็นตัวปรับความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกอย่างละเอียดอีกชั้นหนึ่ง เช่น แกนกลางเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นาโนเมตร จะใช้เตรียมควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่ 655 นาโนเมตร ในขณะที่แกนกลางที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 3 นาโนเมตรจะใช้เตรียมควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่ 525 นาโนเมตร เป็นต้น

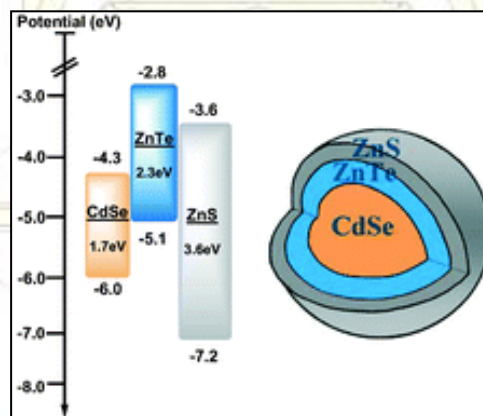
2. เปลือกหุ้มแกนกลาง (Shell) การเลือกวัสดุที่เป็นเปลือกหุ้มแกนกลางนั้นจะต้องเป็นสารประกอบที่มีช่องว่าง (band gap) ระหว่างแถบการนำ (conduction band) และแถบเวเลนซ์ (valence band) กว้างกว่าของแกนกลาง (ดังแสดงในรูปที่ 1.4) ซึ่งสามารถช่วยให้ควอนตัมดอทเปล่งแสงได้คงที่และเพิ่มความเสถียรแก่ควอนตัมดอทโดยนิยมใช้สารประกอบ ZnS เป็นเปลือกหุ้ม เพราะมีช่องว่างที่กว้างและสามารถปกป้องแกนกลางได้หลายชนิดมากที่สุด

3. ผิวเคลือบ (Coating) ผิวเคลือบเป็นองค์ประกอบที่อาจมีเพิ่มเติมได้ถ้าองค์ประกอบสองส่วนแรกมีความเข้ากันไม่ได้กับเงื่อนไขของสิ่งแวดล้อมที่ใช้งาน ซึ่งผิวเคลือบนี้สามารถเกิดอันตรกิริยากับควอนตัมดอทได้ 2 แบบ คือ 1.เกิดการแลกเปลี่ยนลิแกนด์จากลิแกนด์อินทรีย์เดิมที่ผิวควอนตัมดอทกับลิแกนด์ใหม่ของพอลิเมอร์ที่ถูกนำมาเคลือบ แต่เนื่องจากการแลกเปลี่ยนลิแกนด์นั้น ทำให้ผิวเคลือบของควอนตัมดอทถูกรบกวน จึงทำให้ผู้วิจัยได้ศึกษาในแบบที่ 2.เกิดการสร้าง

ไมเซลล์ โดยผิวเคลือบจะมีลักษณะเป็น 2 ชั้น ชั้นในเป็นชั้นของลิแกนด์อินทรีย์ทำพันธะโคเวเลนต์กับเปลือกหุ้มส่วนชั้นนอกจะเป็นสารพอลิเมอร์ผสมที่มีทั้งส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ส่วนของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำจะมีอันตรกิริยากับชั้นเคลือบด้านใน ส่วนของโมเลกุลที่ชอบน้ำจะมีอันตรกิริยากับตัวทำละลายภายนอก ทำให้สามารถละลายได้ในบัฟเฟอร์ ดังนั้นควอนตัมดอทที่ได้จึงมีความคงตัวในเกือบทุกสภาพแวดล้อมที่ใช้ในทางชีววิทยา



รูปที่ 1.3 ลักษณะและโครงสร้างของควอนตัมดอท^[4]



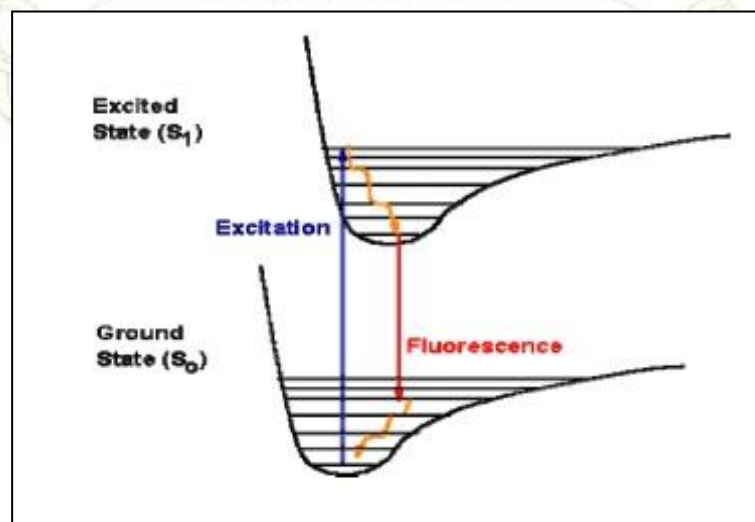
รูปที่ 1.4 เปรียบเทียบช่องว่างพลังงานระหว่างแกนกลางCdSe กับเปลือกหุ้มชนิดZnTe และเปลือกหุ้มชนิดZnS^[5]

จากสมบัติพิเศษทางด้านแสงที่ได้กล่าวไปของควอนตัมดอทจึงมีการนำควอนตัมดอทไปใช้ในทางการแพทย์ สำหรับช่วยในการถ่ายภาพทางชีวภาพ (Bioimaging) เพื่อระบุตำแหน่งและติดตามศึกษาเซลล์หรือโมเลกุลชีวภาพภายในร่างกายได้ง่ายและมีประสิทธิภาพมากขึ้นและนำมาใช้สำหรับเป็นเซ็นเซอร์หรือตัวรับสัมผัสทางชีวภาพ (Biological sensors)

1.2.2 คุณสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ

การเปล่งแสงมีด้วยกันหลายชนิด ทั้งนี้แล้วแต่แหล่งที่มาของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excited state) เช่น โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิด Luminescent molecules เรียกว่า Photoluminescence ซึ่งยังแบ่งออกได้เป็นการวาวแสง (Fluorescence) และการเรืองแสง (Phosphorescence) ทั้งสองปรากฏการณ์นี้แตกต่างกันที่กระบวนการการกลับมาสู่สถานะพื้นใหม่

เมื่ออิเล็กตรอนภายในโมเลกุลมีการรับและปล่อยพลังงาน พลังงานที่อยู่ในโมเลกุลจะคงที่ซึ่งเรียกว่า สถานะพื้น (ground state) เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงขึ้น เรียกว่า สถานะกระตุ้น (excited state) โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะกลับสู่สถานะพื้นโดยการลดพลังงานในกระบวนการที่เรียกว่า การลดการกระตุ้น ซึ่งมีทั้งกระบวนการที่ไม่เกิดแสงและกระบวนการที่เกิดแสง โมเลกุลส่วนใหญ่สูญเสียพลังงานโดยการคายพลังงานในรูปความร้อนที่เกิดจากการชนกันของโมเลกุล บางโมเลกุลหลังจากสูญเสียพลังงานจากการชนกันแล้วอิเล็กตรอนจะกลับสู่สถานะพื้น โดยการคายพลังงานในรูปแสง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "ฟลูออเรสเซนซ์" (ดังรูปที่ 1.5) โดยส่วนมากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุลจะเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นที่มากกว่าการดูดกลืนแสง



รูปที่ 1.5 การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ของโมเลกุล^[6]

1.2.3 โลหะหนัก

โลหะหนัก หมายถึง โลหะที่มีความหนาแน่นเกินกว่า 5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตัวอย่างเช่น ปรอท ตะกั่ว สารหนู แคดเมียม โคบอลต์ เป็นต้น ความเป็นพิษของโลหะหนักเกิดจากร่างกายได้รับโลหะหนัก โดยโลหะหนักนั้นจะไปรบกวนการทำงานของเอ็นไซม์ในเซลล์และยึดกับเยื่อหุ้มเซลล์ทำให้การควบคุมการลำเลียงสารต่างๆของเยื่อหุ้มเซลล์ผิดปกติไป ความเป็นพิษของโลหะหนักขึ้นอยู่กับรูปแบบทางเคมีของสารประกอบของโลหะหนักแต่ละชนิดและสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ เช่น ทางระบบหายใจ ระบบทางเดินอาหาร ผิวหนัง เป็นต้น ซึ่งสารพิษเหล่านี้เมื่อสะสมอยู่ในร่างกายจนถึงระดับหนึ่งก็จะแสดงอาการออกมาให้เห็น ซึ่งผลของความเป็นพิษของโลหะหนักต่อกลไกระดับเซลล์มี 5 แบบ^[7] คือ

1. ทำให้เซลล์ตาย
2. เปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการทำงานของเซลล์
3. เป็นตัวการทำให้เกิดมะเร็ง
4. เป็นตัวการทำให้เกิดความผิดปกติทางพันธุกรรม
5. ทำความเสียหายต่อโครโมโซม ซึ่งเป็นปัจจัยทางพันธุกรรม

โลหะหนักชนิดหนึ่งที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อร่างกายมาก ได้แก่

ปรอท (Hg)

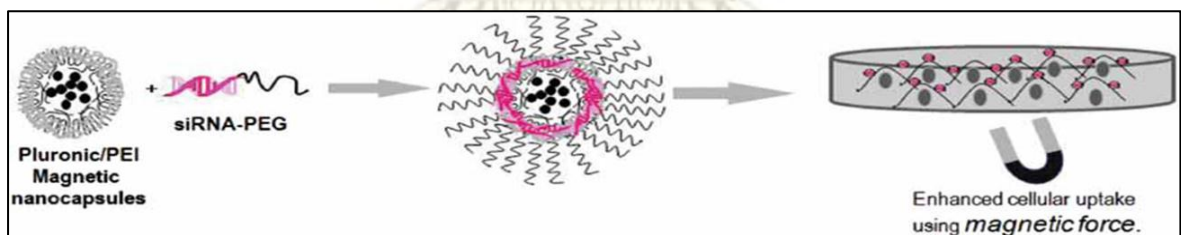
ปรอท เป็นโลหะหนักเหลวที่ระเหยเป็นไอได้ง่ายในภาวะปกติ ลักษณะภายนอกมีสีเงินสามารถไหลได้ พบมากในแหล่งที่มีการเผาไหม้ น้ำมันเชื้อเพลิง โลหะ โรงงานผลิตปูนซีเมนต์ ในอุตสาหกรรมที่มีการใช้สารประกอบของปรอท นอกจากนี้ยังใช้ในวงการแพทย์ เช่นเป็นสารอุดฟัน ไอปรอทเมื่อเข้าสู่ร่างกายจะถูกดูดซึมเข้าสู่ระบบหมุนเวียนโลหิตและกระจายไปยังสมองและส่วนต่างๆของร่างกายได้รวดเร็ว การได้รับสารปรอทสะสมเป็นเวลานานจะทำอันตรายต่อระบบประสาทส่วนกลาง ซึ่งได้แก่ สมองและไขสันหลัง ทำให้เสียการควบคุมเกี่ยวกับการเคลื่อนไหวของแขน ขา การพูด และยังทำให้ระบบประสาทรับรู้รู้สึกเสียไป เช่น การได้ยิน การมองเห็น อาการที่เป็นพิษมากจะเกี่ยวกับการหายใจ ปอดอักเสบ มีอาการเจ็บหน้าอก มีไข้ แน่นหน้าอก หายใจไม่ออกและตายได้ ซึ่งโรคที่เกิดจากปรอท เรียกว่า “โรคมินามาตะ”

จากความเป็นพิษของปรอทที่ได้กล่าวมานี้จึงได้มีการตรวจวัดปรอทในแหล่งปนเปื้อนต่างๆ เพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบที่จะเกิดกับสิ่งมีชีวิต โดยปรอทเมื่ออยู่ในน้ำจะอยู่ในรูปของไอออนปรอท (Hg^{2+}) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำควอนตัมดอทมาทำการตรวจวัดไอออนปรอทในน้ำ

1.3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงพื้นผิวควอนตัมดอทด้วยวิธีต่างๆ เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในทางด้านสิ่งแวดล้อมและชีวภาพมีจำนวนมาก เนื่องจากเป็นเรื่องที่มีการพัฒนาอยู่อย่างต่อเนื่อง ในปัจจุบัน โดยผู้วิจัยได้สนใจการนำพอลิเมอร์ชนิดพอลิเอทิลีนอิมินมาประยุกต์ใช้เนื่องจากมีข้อมูลที่น่าสนใจดังผลงานวิจัยต่อไปนี้

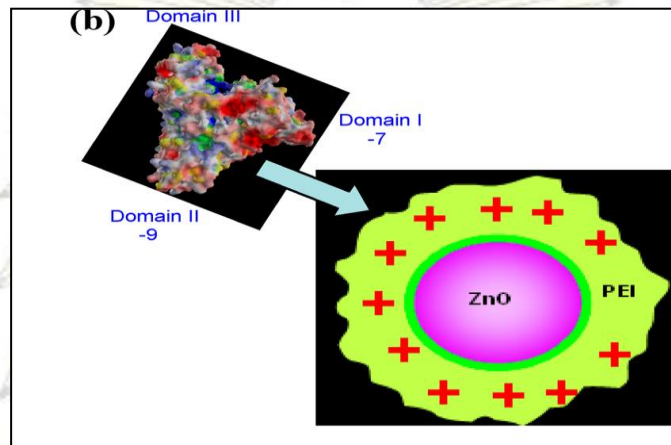
Kyuri Lee และคณะ^[8] ได้ทำการพัฒนาประสิทธิภาพในการขนส่ง siRNA โดยใช้วัสดุคานาโน ซึ่งแกนกลางที่ประกอบด้วยแม่เหล็กและ Pluronic จากนั้นนำแกนกลางไปเคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถช่วยในการขนส่งไปยังเซลล์เป้าหมายได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ โดยเกิดผ่านกระบวนการ Crosslinking มีผลทำให้อนุภาคแม่เหล็ก/Pluronic ถูกห่อหุ้มอยู่ในพอลิเอทิลีนอิมิน จากนั้นได้ทดสอบการนำอนุภาคที่ผ่านการดัดแปลงแล้วเข้าสู่เซลล์โดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก ดังแสดงในรูปที่ 1.6 พบว่าอนุภาคดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการเข้าสู่เซลล์ได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 1.6 แสดงการปรับปรุงพื้นผิวของ magnetic nanoparticles โดยใช้ Pluronic/PEI

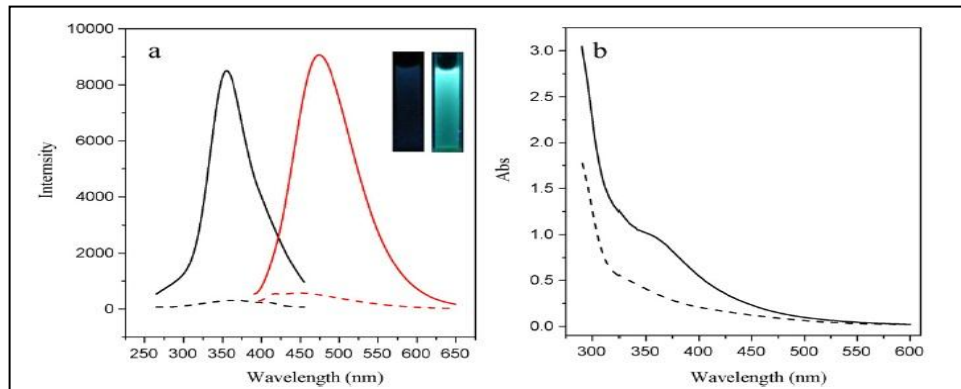
Soumyananda Chakraborti และคณะ^[9] ได้ศึกษาการทำงานของ ZnO nanoparticle ที่ถูกเคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินโดยสาเหตุที่พอลิเอทิลีนอิมิน (PEI) ถูกนำมาใช้ในงานนี้เนื่องจาก 2 สาเหตุคือ 1. PEI มีประสิทธิภาพในการนำสารเข้าสู่เซลล์โดยไม่ทำอันตรายต่อเซลล์ 2. PEI มีคุณสมบัติเป็น cationic ซึ่งสามารถทำอันตรกิริยากับประจุลบบน DNA ได้เกิดเป็น Polyplex ซึ่ง Polyplex ดังกล่าวเป็นโครงสร้างที่สามารถป้องกันการสลายของ DNA ภายในได้

จากนั้นเมื่อนำ Polyplex ที่ได้ไปทดสอบกับ Bovine Serum Albumin (BSA) ซึ่งเป็นโปรตีนที่มีใน
วุ้นและมีความใกล้เคียงกับโปรตีนในมนุษย์มากถึง 76% ดังแสดงในรูปที่ 1.7 ผลการทดลองพบว่า
Polyplex ที่สังเคราะห์ได้มีความชอบน้ำมากกว่าโครงสร้างที่ไม่มี PEI ส่งผลให้ Polyplex ดังกล่าวมี
อันตรกิริยากับ BSA ได้ดีกว่านั่นคือ PEI ส่งผลให้ Polyplex เข้ากับสิ่งมีชีวิตได้ดียิ่งขึ้น



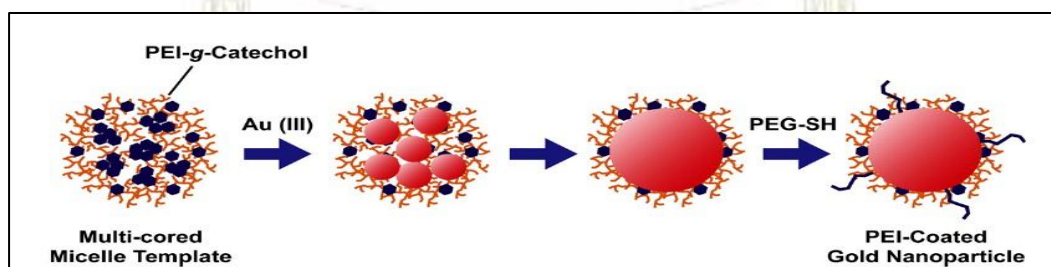
รูปที่ 1.7 ภาพโครงสร้างที่แสดงให้เห็นถึงพื้นผิวที่มีประจุเป็นบวกของ PEI ที่ห่อหุ้ม ZnO

Baofu Han และคณะ^[10] ได้ทำการศึกษาการเปล่งแสงของคาร์บอนดอทกับการเปล่งแสงที่
เข้มขึ้น โดยคาร์บอนดอทถูกเตรียมโดยวิธีการ Hydrothermal และใช้ PEI-modified เพื่อเพิ่ม
ประสิทธิภาพด้านการเป็นตัวตรวจวัดเชิงแสงสมบัติการเปล่งแสงและการดูดกลืนแสงของคาร์บอน
ดอทที่มีการดัดแปรพื้นผิวด้วย PEI ได้เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับคาร์บอนดอทธรรมดา
ดังแสดงในรูปที่ 1.8 นอกจากนั้นคาร์บอนดอทที่มี PEI จะเสถียรมากกว่าคาร์บอนดอทธรรมดา
ภายใต้สภาวะค่า pH ระหว่าง 3-8 เมื่อให้ PEI บนผิวคาร์บอนดอททำอันตรกิริยากับ CEA8-
antibody พบว่าสามารถตรวจวัดเซลล์มะเร็งปากมดลูกได้ข้อดีดังกล่าวของคาร์บอนดอทที่มีการดัด
แปรพื้นผิวด้วย PEI ทำให้สามารถใช้วัสดุนี้เป็นตัวตรวจวัดเชิงแสงได้ทั้งในระบบ *In vitro* และ *In*
vivo



รูปที่ 1.8 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของคาร์บอนดอทธรรมดา (เส้นสีดำ) กับ PEI-คาร์บอนดอท (เส้นสีแดง) a) และยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของคาร์บอนดอทธรรมดา (เส้นประ) กับ PEI-คาร์บอนดอท (เส้นทึบ) b)

Yuhan Lee และคณะ^[11] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ gold nanoparticles ที่เคลือบด้วยพอลิเอทิลีนอิมมีน (PEI) และมี multi-cored micelles ของ catechol ที่เชื่อมต่อกับพอลิเอทิลีนอิมมีน ซึ่งเป็น reducing agent ดังแสดงในรูปที่ 1.9 โดยที่ขนาดและประจุบนผิวของอนุภาค gold nanoparticles ถูกควบคุมด้วยการแทนที่ของ catechol conjugate เมื่อนำพอลิเอทิลีนอิมมีนเคลือบบนอนุภาค gold nanoparticles ทำให้อนุภาคมีความเสถียร และมีความคงทนกับ siRNA มากขึ้น gold nanoparticles ที่เคลือบด้วยพอลิเอทิลีนอิมมีน แสดงขนาดและประจุบนพื้นผิวซึ่งขึ้นอยู่กับ gene silencing ซึ่งนำไปใช้ในการขนส่ง siRNA ที่ไม่มีความเป็นพิษต่อเซลล์ โดยขนาดของพอลิเอทิลีนอิมมีนที่เคลือบ gold nanoparticles ที่มีขนาดเล็ก ใช้ปริมาณ PEI-catechol ที่น้อย มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการยับยั้งเซลล์มะเร็ง



รูปที่ 1.9 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนอิมมีนเคลือบ gold nanoparticles โดยใช้ catechol-conjugate PEI สำหรับเป็นตัวขนส่ง siRNA

จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าการนำพอลิเอทิลีนอิมินมาใช้เป็นพอลิเมอร์เคลือบผิวบนอนุภาคในระดับนาโน และบางงานวิจัยยังได้มีการปรับปรุงพอลิเมอร์นี้กับโมเลกุลอื่นเพื่อให้อนุภาคในระดับนาโนมีประสิทธิภาพในการทำงานได้ดีขึ้นดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้พอลิเอทิลีนอิมินในการเคลือบผิวของควอนตัมดอท โดยทำการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันเอมีนในพอลิเอทิลีนอิมินบางส่วนเป็นหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ โดยผ่านกระบวนการ EDC-NHS coupling กับกรดโอเลอิก เพื่อให้โมเลกุลพอลิเมอร์ที่ได้มีความไม่มีขั้วเพิ่มมากขึ้น แล้วจึงสามารถนำมาเคลือบบนผิวของควอนตัมดอทผ่านวิธีการไมเซลล์ได้และยังเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวในน้ำของควอนตัมดอทได้จากส่วนมีขั้วในพอลิเมอร์ นอกจากนี้เนื่องจากเซลล์บางกลุ่มมีความเป็นประจุลบ จึงคาดว่าควอนตัมดอทที่มีพอลิเมอร์เคลือบผิวเป็นพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันจะมีความเข้ากันได้และมีความสามารถในการเข้าถึงเซลล์ประเภทนี้ได้ดีกว่าพอลิเมอร์อื่นๆ เพราะมีความเป็นบวกบนพื้นผิว นอกจากนี้ ในงานวิจัยนี้ยังสนใจที่จะนำควอนตัมดอทที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินมาใช้ในการตรวจวัดปริมาณปรอท โดยคาดว่าจะให้ผลการตรวจวัดที่มีความจำเพาะมากขึ้น และให้สัญญาณการเปล่งแสงที่เสถียรขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดพอลิอะคริลิกแอซิด และพอลิเมอร์อื่นๆที่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้

1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย

1. เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอท โดยสังเคราะห์ควอนตัมดอทที่มี CdSe เป็นแกนกลางและ ZnS เป็นเปลือกหุ้มแกนกลางเปรียบเทียบกับควอนตัมดอทที่มีเพียงแกนกลางเพียงอย่างเดียว
2. เพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของควอนตัมดอทโดยเปลี่ยนชนิดของพอลิเมอร์ที่เคลือบผิวเป็นพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงแล้ว ทำให้ควอนตัมดอทมีความเสถียรต่อการวิเคราะห์ยิ่งขึ้น
3. สามารถนำควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเมอร์ไปใช้ในการตรวจวัดไอออนของปรอทในตัวอย่างน้ำที่มีปรอทปนเปื้อนได้
4. นำควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงเปรียบเทียบกับผลการตรวจวัดปรอทกับควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

นอกจากอุปกรณ์และเครื่องแก้วพื้นฐานในห้องปฏิบัติการแล้วยังมีเครื่องมือที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. เครื่อง Temperature Controller
2. เครื่อง UV-visible spectrophotometer (HP8453)
3. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง (AB204-S, Mettler Toledo)
4. เครื่องกวนสารละลายแม่เหล็กแบบให้ความร้อน
5. เครื่อง Spectrofluorometer (Agilent Technologies)
6. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Thermo Scientific, Nicolet 6700)
7. เครื่องปั่นเหวี่ยงสาร (Rotofix32A)
8. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (R-114, BUCHI Rotavapor)
9. เครื่องทำแห้งแบบแช่แข็ง (Freeze dryer) (LABCONCO)
10. แท่งคนแม่เหล็ก

2.2 สารเคมี

1. Tri-octylphosphine oxide (TOPO) (Sigma-Aldrich, United States)
2. Tri-octylphosphine (TOP) (Sigma-Aldrich, United States)
3. 1-hexadecylamine (HDA) (Sigma-Aldrich, United States)
4. 1,2-hexadecanediol (HDDO) (Sigma-Aldrich, United States)
5. Cadmium 2,4-pentanedionate (Sigma-Aldrich, United States)
6. Selenium powder (Riedel-de Haen, United States)
7. Hexane (J.T.Baker, United States)
8. Ethanol (Merck, Germany)
9. Chloroform (RCI Labscan, Thailand)
10. Trioctylamine (Sigma-Aldrich, United States)
11. Zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, United States)
12. Sulfur powder (Sigma-Aldrich, United States)
13. Polyethylenimine, ethylenediaminebranched (Sigma-Aldrich, Germany)
14. Oleic acid vegetable (Merck, Germany)
15. EDAC hydrochloride (Chem-Impex, United States)
16. N-Hydroxysuccinimide, 99.2% (Chem-Impex, United States)
17. Ammonia solution 25% (Merck, Germany)
18. Glacial Acetic acid (Merck, Germany)

19. Sodium acetate (Carlo Erba Reagents, Italy)
20. Dimethylformamide (Labscan Asia, Thailand)
21. Nitric acid 65% (Merck, Germany)
22. Poly(acrylic) acid (Sigma-Aldrich, United States)



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 วิธีการสังเคราะห์

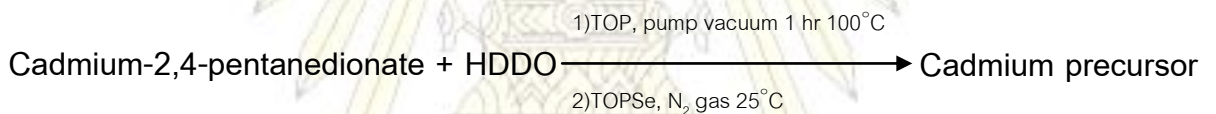
2.3.1 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท (CdSe)

วิธีการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท โดยอ้างอิงและปรับเปลี่ยนจากงานวิจัยที่ผ่านมา^[12] มีดังนี้

(1) เตรียม Tri-octylphosphineSelenide (TOPSe) 1.5 M

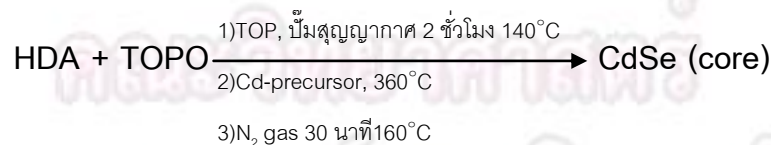
ชั่ง Selenium powder 5.92 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร ใส่แท่งคนแม่เหล็ก ปิดปากขวดด้วยเซปตัม (Septum) ทำให้เข้าสู่สภาวะสุญญากาศ จากนั้นเติม Tri-octylphosphine (TOP) 50 มิลลิลิตร ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน คนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายตลอดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(2) เตรียม Cadmium precursor mixture



- นำขนาดขนาดเล็กมาชั่ง Cadmium 2,4-pentanedionate 0.076 กรัม และ 1,2-hexadecanediol (HDDO) 1.7 กรัม ปิดปากขวดด้วยเซปตัม (Septum)
- ฉีด TOP 4 มิลลิลิตร ลงในขวดด้วยเข็มฉีดยา ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน
- จากนั้นนำขวดไปอุ่นในอ่างน้ำมันที่อุณหภูมิ 100°C พร้อมคนสารตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- ฉีด TOPSe 6 มิลลิลิตร ลงในสารผสมที่อุณหภูมิห้อง คนสารตลอดเวลา

(3) สังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท



- นำขนาดสามคอมาชั่ง 1-hexadecylamine 5.75 กรัม และ Tri-octylphosphine oxide 6.25 กรัม กำจัดน้ำที่อุณหภูมิ 140°C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ 2 ชั่วโมง

2. ฉีด Cadmium precursor mixture ที่อุณหภูมิ 360°C ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน
3. ลดอุณหภูมิสารให้เท่ากับ 160°C และทิ้งไว้ 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิจนเหลือ 60°C
4. ฉีด Hexane 20 มิลลิลิตร จากนั้นเก็บสารละลายแกนกลางควอนตัมดอทไว้ในที่อับแสง

2.3.2 การสังเคราะห์เปลือกหุ้มแกนกลาง (CdSe/ZnS)

(1) เตรียมแกนกลางควอนตัมดอท

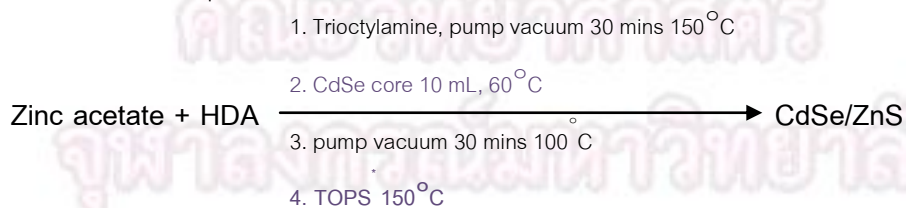


1. นำแกนกลางควอนตัมดอทมา 5 มิลลิลิตร ใส่หลอดเซ็นทรีฟิวจ์ 2 หลอด เข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงสารที่รอบความเร็ว 3500 rpm 10 นาที
2. นำส่วนเหลวของแต่ละหลอดใส่เอทานอลจนมีปริมาตร 14 มิลลิลิตร เข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงสารที่รอบความเร็ว 3500 rpm 10 นาที
3. นำตะกอนที่ได้มาละลาย Hexane 2 มิลลิลิตร จากนั้นเก็บสารละลายไว้ในเข็มฉีดยา

(2) เตรียม Tri-octylphosphine Sulfide

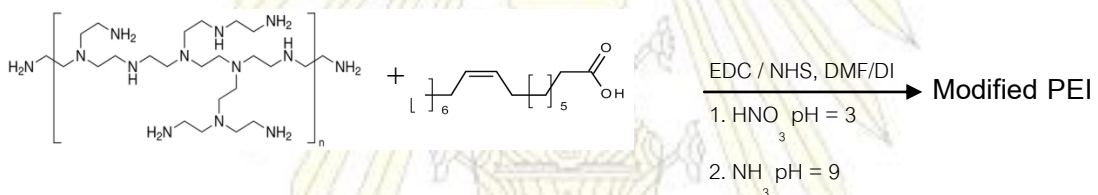
1. นำขวดเล็กมาซึ่ง Sulfur powder 0.0641 กรัม ปิดฝาขวดด้วยเซปตัม (Septum)
2. ฉีด Tri-octylphosphine 5 มิลลิลิตร ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนพร้อมคนสารตลอดเวลา เก็บสารละลายที่ได้ไว้ในเข็มฉีดยา

(3) สังเคราะห์เปลือกหุ้มแกนกลาง



- นำขวดสามคอมาซึ่ง Zinc acetate dihydrate 0.21 กรัม และ 1-hexadecylamine 1.636 กรัม จากนั้นฉีด Tri-octylamine 5 มิลลิลิตร ภายใต้สภาวะไนโตรเจน กำจัดน้ำที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 30 นาที
- ฉีดแกนกลางควอนตัมดอทที่เตรียมไว้ ที่อุณหภูมิ 60°C ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน
- เพิ่มอุณหภูมิสารเป็น 100°C และคงที่อุณหภูมิไว้เป็นเวลา 20 นาที ภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อกำจัด Hexane
- ฉีด Tri-octylphosphine Sulfide ที่อุณหภูมิ 150°C ที่ละหยดจนหมด ทิ้งสารไว้จนอุณหภูมิลดลง 60°C ฉีด Hexane 8 มิลลิลิตร จากนั้นเก็บสารที่ได้ไว้ในที่อับแสง

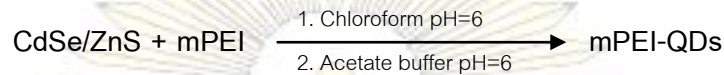
2.3.3 การปรับปรุงพอลิเมอร์พอลิเอทิลีนอิมีน



- นำขวดรูปกรวยขนาด 125 มิลลิลิตร มาซึ่งกรดโอเลอิก 7.05 กรัม, EDAC hydrochloride 5.9844 กรัม และ N-hydroxysuccinimide 3.5969 กรัม จากนั้นเติม Dimethylformamide 20 มิลลิลิตร คนสารจนกว่าจะละลายหมด
- ซึ่งพอลิเอทิลีนอิมีน (PEI) 5.00 กรัม ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI ประมาณ 8 มิลลิลิตร
- เทสารละลายพอลิเอทิลีนอิมีนลงในสารละลายผสมในขวดรูปกรวย ถ้าสารผสมขุ่นให้ปรับตัวทำละลาย Dimethylformamide และ น้ำ DI จนกว่าสารผสมจะใส (ใช้อัตราส่วนตัวทำละลายผสม Dimethylformamide:น้ำ DI = 3:1) คนสารทิ้งไว้ 16 ชั่วโมง
- นำสารละลายผสมมาแยกชั้นในกรวยแยก นำสารชั้นบนมาระเหยตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน ที่อุณหภูมิ 95°C
- ล้างสารที่ได้ด้วยน้ำ DI ประมาณ 2 ครั้ง จากนั้นละลายด้วย Chloroform พร้อมให้ความร้อนเล็กน้อย
- ปรับ pH ประมาณ 3 ด้วยกรดไนตริก 65% ทิ้งสารไว้ 2 ชั่วโมง

7. นำสารชั้นน้ำมาปรับ pH ประมาณ 9 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย 25% ล้างตะกอนจนเป็นกลาง ทำให้พอลิเมอร์แห้งด้วยเครื่องทำแห้งแบบแช่แข็ง

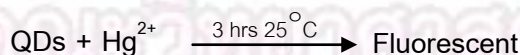
2.3.4 การเคลือบพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงแล้วบนผิวควอนตัมดอท



1. นำควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้มา 1 มิลลิลิตร ใส่เครื่องปั่นเหวี่ยงสารที่รอบความเร็ว 3500 rpm 10 นาที
2. นำส่วนเหลวใสเอทานอลจนมีปริมาตร 14 มิลลิลิตร ใส่เครื่องปั่นเหวี่ยงสารที่รอบความเร็ว 3500 rpm 10 นาที นำตะกอนที่ได้มาซึ่งน้ำหนักแล้วละลายด้วยคลอโรฟอร์ม 1 มิลลิลิตร
3. ชั่งพอลิเมอร์ให้มีอัตราส่วนควอนตัมดอทต่อพอลิเมอร์เป็น 1:10 ละลายพอลิเมอร์ด้วยคลอโรฟอร์ม 5 มิลลิลิตร ปรับ pH ของสารละลายให้เท่ากับ 5 ด้วยกรดไนตริก 65%
4. ค่อยๆหยดสารละลายควอนตัมดอทลงในสารละลายพอลิเมอร์พร้อมทั้งคนตลอดเวลา (หากสารขุ่นให้คนทิ้งไว้ประมาณ 30 นาทีหรือจนกว่าสารจะใส)
5. นำสารไประเหยคลอโรฟอร์มออกด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนค่อยๆหยดอะซีเตตบัฟเฟอร์ pH เท่ากับ 6 ลงบนตะกอนที่ได้พร้อมทั้งคนสารตลอดเวลา นำสารที่ได้ไปผ่านกระบวนการ dialysis

*ถ้าพอลิเมอร์คือพอลิอะครีลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง^[13] ให้ปรับจากสารละลาย pH เท่ากับ 5 เป็น pH เท่ากับ 8 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย 25% และจากอะซีเตตบัฟเฟอร์ pH เท่ากับ 6 เปลี่ยนเป็นบอริกบัฟเฟอร์ pH เท่ากับ 8

2.3.5 การทดสอบความสามารถของควอนตัมดอทในการตรวจสอบปรอท



1. เตรียมสารละลายปรอทที่มีความเข้มข้น 1, 5, 10, 50 และ 100 ppb
2. นำควอนตัมดอทที่ได้ผ่านการ dialysis มา 0.5 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายปรอทความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง แล้วนำไปวัดฟลูออเรสเซนซ์ทันที

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายที่จะปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคนาโนของวัสดุสารกึ่งตัวนำ โดยใช้พอลิเอทิลีนอิมมิมินที่ถูกปรับปรุงด้วย oleic acid ให้มีทั้งส่วนที่ชอบน้ำและส่วนที่ไม่ชอบน้ำ โดยคาดว่าส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะเกิดการสร้างไมเซลล์ห่อหุ้มอนุภาคนาโนของวัสดุกึ่งตัวนำ และส่วนที่ชอบน้ำจะช่วยให้อนุภาคนาโนอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เป็นน้ำได้^[14] จากนั้นนำอนุภาคนาโนของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่ปรับปรุงแล้วมาใช้ตรวจวัดโลหะปรอท ซึ่งให้ผลการทดลองตามที่จะอภิปรายดังต่อไปนี้

3.1 การสังเคราะห์

3.1.1 การสังเคราะห์ควอนตัมดอท

ในงานวิจัยนี้เป็นการเปรียบเทียบความเสถียรในการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทที่มีทั้งแกนกลางและเปลือกหุ้มแกนกลางกับควอนตัมดอทที่มีเพียงแกนกลางอย่างเดียวเท่านั้น โดยควอนตัมดอทที่นำมาทำการทดลองนี้มีชนิดของแกนกลาง คือ CdSe, ชนิดของเปลือกหุ้มแกนกลางคือ ZnS และมีการใช้อัตราส่วนของ Cd:Se ที่แตกต่างกัน คือ 1:0.3 เป็นของควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 565-570 นาโนเมตร (สีเหลือง) และ 1:0.03 เป็นของควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 555 นาโนเมตร (สีเขียว) จากแสงที่เปล่งออกมาต่างกัน เนื่องมาจากการใช้อัตราส่วนของ Cd:Se ที่ต่างกัน โดยควอนตัมดอทที่มีอัตราส่วน Cd:Se น้อยกว่า (ในงานวิจัยนี้คือ 1:0.03) จะเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่าควอนตัมดอทที่มีอัตราส่วนมากกว่า นั่นคือจากทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้ในบทนำ ควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่ค่าความยาวคลื่นต่ำกว่าจะมีขนาดเล็กกว่านั่นเอง และเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเปล่งแสง (Quantum yield) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$QY_x = QY_s \cdot [A_x/A_s] \cdot [F_s/F_x] \cdot [n_x/n_s]^2 \quad [15]$$

โดยที่ x และ s หมายถึงตัวอย่างและสารมาตรฐานตามลำดับ

A = ค่าพื้นที่ใต้กราฟของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์

F = ค่า Absorbance ของสาร

n = Refractive index ของตัวทำละลายที่ใช้

แต่เพื่อความถูกต้องของการทดลอง โดยเฉพาะในกรณีที่ใช้ excitation wavelength ของสารอ้างอิงและสารตัวอย่างแตกต่างกัน ควรจะต้องใช้อัตราส่วนระหว่าง A/F ที่ได้จากการหาความชันของความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและค่า absorbance ซึ่งได้จากสมการในการหา quantum yield ใหม่ดังนี้

$$Q = Q_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \quad [16]$$

เมื่อ Q = ค่า quantum yield

m = ความชันที่ได้จากกราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ
ค่า absorbance

n = ค่า Refractive index ของตัวทำละลาย

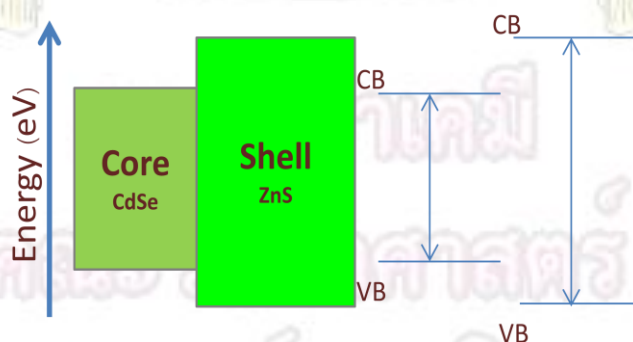
และ R แทน สาร fluorophore อ้างอิงที่ทราบค่า quantum yield ซึ่งในที่นี้ใช้ค่า
ของ Rhodamine 6 G ที่มีค่าเท่ากับ 0.95^[17]

โดยเปรียบเทียบระหว่างควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มและไม่มีเปลือกหุ้ม พบว่าควอนตัมดอททั้งสองอัตราส่วนนี้มีผลการทดลองไปในทางเดียวกัน นั่นคือค่า Quantum yield ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มมีค่ามากกว่าควอนตัมดอทที่ไม่มีเปลือกหุ้ม ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่า Quantum yield ของควอนตัมดอทเทียบกับสารมาตรฐาน^[18]

ชนิดของสาร	Slope	Quantum yield (%)
Rhodamine6G	317344	95.00
Core (1:0.03)	42717	13.17
Shell (1:0.03)	151675	46.75
Core (1:0.3)	56986	17.56
Shell (1:0.3)	193509	59.65

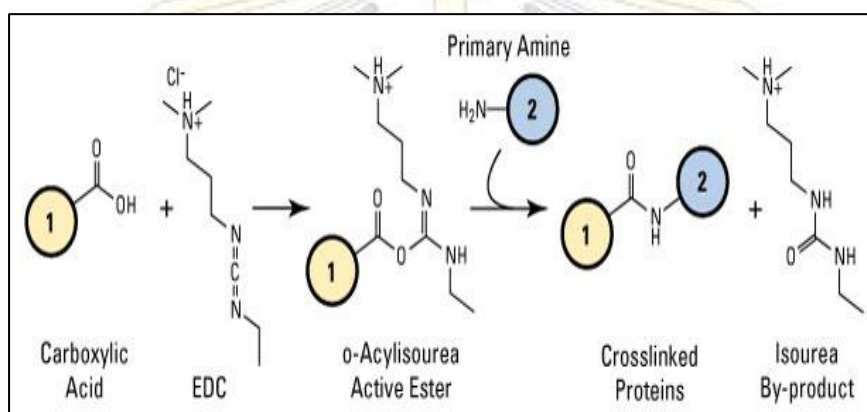
นั่นหมายถึงว่าควอนตัมดอทที่มี ZnS หุ้มแกนกลางอยู่มีความเสถียรมากกว่าควอนตัมดอทที่มีแกนกลางเพียงอย่างเดียว ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่ควอนตัมดอทที่มีเพียงแกนกลางอย่างเดียว นั้น เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจาก valence band จะถูกกระตุ้นไปยัง conduction band ของ CdSe แต่ถ้าถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่า energy band gap อิเล็กตรอนอาจจะหลุดออกจากชั้น conduction band ได้ แต่ถ้ามี ZnS หุ้มอยู่ band gap ของ ZnS ซึ่งกว้างกว่า CdSe จะช่วยป้องกันการสูญเสียอิเล็กตรอนในกรณีดังกล่าว โดยเมื่ออิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นกำลังจะหลุดออกจาก conduction band ของ CdSe จะมีชั้น conduction band ของ ZnS กั้นไว้ อยู่ ทำให้อิเล็กตรอนคายพลังงานแล้วตกกลับมายังชั้น conduction band และ valence band ของ CdSe ได้ (ระดับพลังงานของแกนกลางและเปลือกหุ้ม ดังแสดงในรูปที่ 3.1) ส่งผลให้ควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลางเสถียรมากกว่าควอนตัมดอทที่ไม่มีเปลือกหุมนั่นเอง



รูปที่ 3.1 เปรียบเทียบ energy band gap ของ CdSe และ ZnS

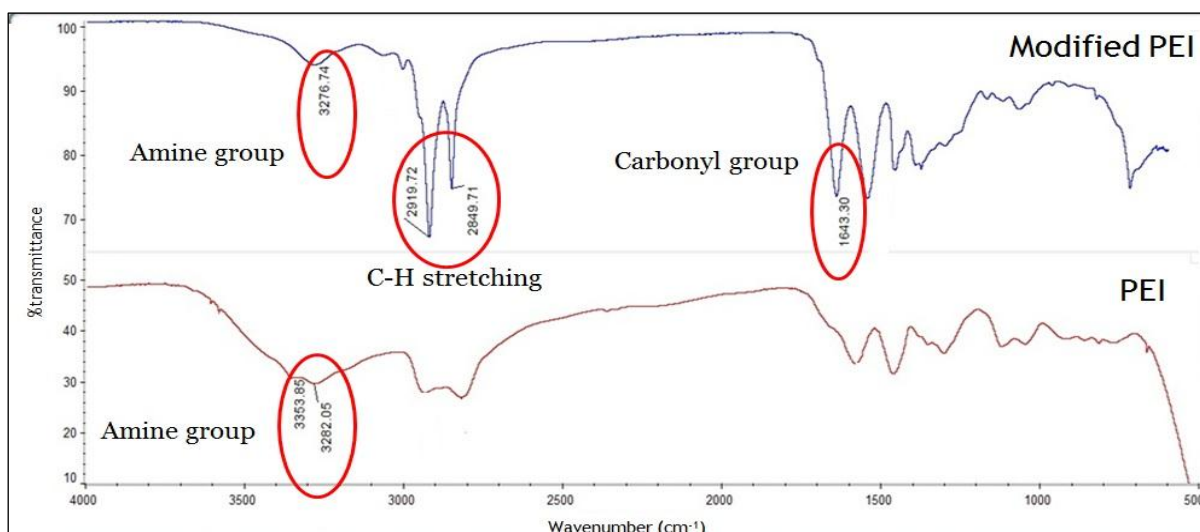
3.1.2 การปรับปรุงพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่มีในพอลิเอทิลีนอิมีน 40% ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันเอไมด์เพื่อลดความมีขี้ของโมเลกุลโดยใช้หมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกที่มีใน oleic acid โดยใช้อัตราส่วนพอลิเอทิลีนอิมีนต่อ oleic acid เป็น 1:4 ผ่านวิธีการ EDC/NHS coupling^[19] มีกลไกดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 กลไกการเกิด EDC/NHS coupling^[20] โดยหมายเลข 1 คือสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของ oleic acid และหมายเลข 2 คือสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของพอลิเอทิลีนอิมีน

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่ผ่านการปรับปรุงแล้วไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier-Transform Infrared Spectroscopy โดยเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนอิมีน พบว่าพอลิเอทิลีนอิมีนที่ผ่านการปรับปรุงแล้วจะมีพีกที่ตำแหน่ง 1643.30 cm^{-1} เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสเปกตรัมของพอลิเอทิลีนอิมีนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่คาร์บอนิลในฟังก์ชันเอไมด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งผลการทดลองนี้ยืนยันว่าสามารถปรับปรุงพอลิเอทิลีนอิมีนได้



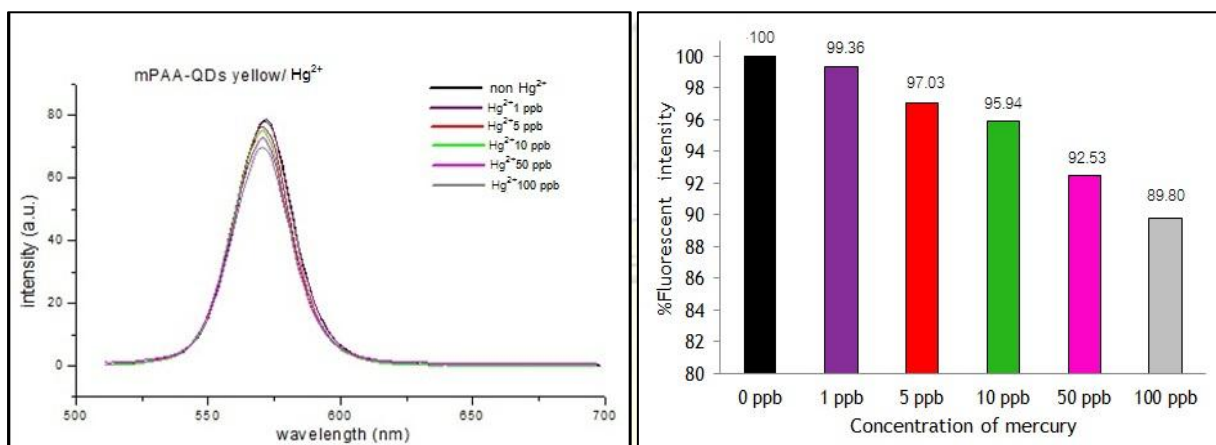
รูปที่ 3.3 IR สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่างพอลิเอทิลีนอิมีนที่ยังไม่ผ่านการปรับปรุง (PEI) กับพอลิเอทิลีนอิมีนที่ผ่านการปรับปรุง (modified-PEI)

3.2 การวิเคราะห์ปริมาณปรอท (Hg^{2+})

เมื่อนำควอนตัมดอทที่ถูกหุ้มด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิดคือ พอลิเอทิลีนอิมีนที่ผ่านการปรับปรุงแล้วและพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุงมาทดสอบกับสารละลายตัวอย่างปรอทที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ คือ 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 50 ppb และ 100 ppb ตามลำดับ ที่งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงและนำไปวัดการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ทันที โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 480 นาโนเมตร ได้ผลการทดลองดังนี้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

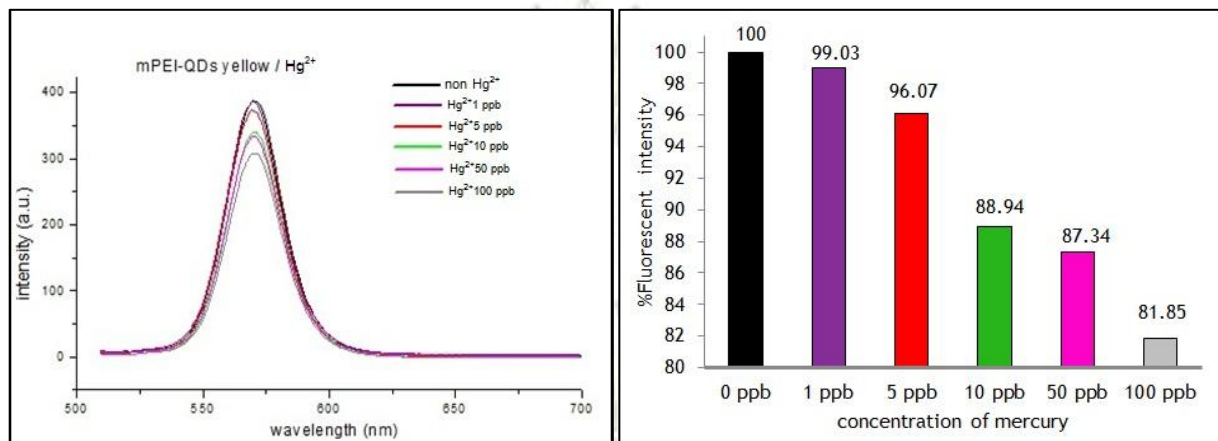
3.2.1 ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง



รูปที่ 3.4 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัม (ซ้าย) และกราฟ (ขวา) แนวโน้มการลดลงของค่า %Intensity ของควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุงแล้วที่สารละลายปรอทความเข้มข้น 1, 5, 10, 50 และ 100 ppb

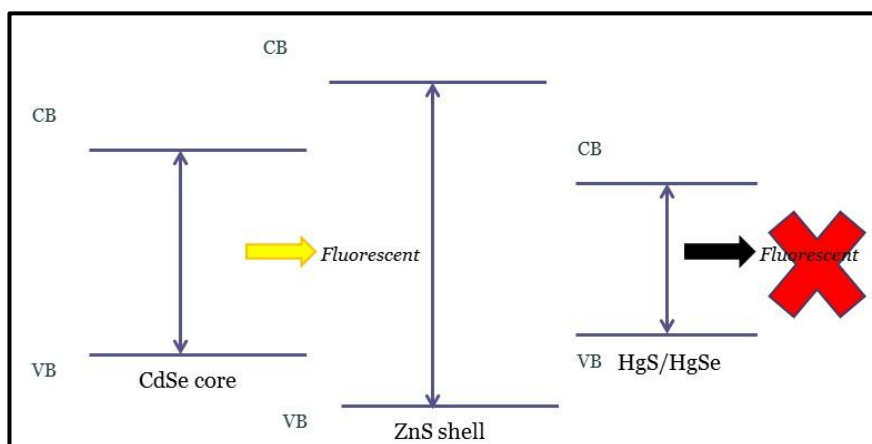
จากผลการทดลองในรูป 3.4 พบว่าฟลูออเรสเซนซ์ที่มีค่า intensity สูงสุดเป็นของควอนตัมดอทที่ไม่มีปรอทผสมอยู่ ส่วนพิกที่มี intensity ต่ำลงมา คือควอนตัมดอทผสมกับสารละลายปรอทที่มีระดับความเข้มข้น 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 50 ppb และ 100 ppb ตามลำดับ ซึ่งพบว่าความเข้มข้นของปรอทที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลทำให้ค่า intensity ของควอนตัมดอทลดลงเมื่อเทียบกับค่า intensity ของควอนตัมดอทเริ่มต้นที่ไม่มีปรอทผสม

3.2.2 ควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยพอลิเอทิลีนอิมมินที่ผ่านการปรับปรุง



รูปที่ 3.5 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัม (ซ้าย) และกราฟ (ขวา) แนวโน้มการลดลงของค่า %Intensity ของควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยพอลิเอทิลีนอิมมินที่ผ่านการปรับปรุงแล้วที่ปรอทความเข้มข้น 1, 5, 10, 50 และ 100 ppb

จากผลการทดลองในรูปที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อทำการตรวจวัดปรอทมีแนวโน้มเช่นเดียวกับควอนตัมดอทที่เคลือบด้วยพอลิอะคริลิคแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง ซึ่งจากการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อมีปรอทนี้เกิดขึ้นเพราะว่า เมื่อควอนตัมดอทที่ยังไม่ได้ทำการตรวจวัดปรอทถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจากระดับชั้น valence band จะขึ้นไปอยู่ที่ชั้น conduction band ของ CdSe และ ZnS ก่อนที่จะเกิดการคายพลังงานกลับมาที่ยังชั้น valence band ของ CdSe ดั้งเดิม แต่เมื่อมีปรอทอยู่ด้วย ไอออนปรอท (Hg^{2+}) จะไปเกาะบนผิวของควอนตัมดอทและเกิดอันตรกิริยากับ S^{2-}/Se^{2-} ทำให้เกิด HgS/HgSe ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มี band gap แคบกว่า band gap ของ ZnS และ CdSe^[21] ดังนั้นเมื่อควอนตัมดอทถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยัง conduction band ของ ZnS จะสามารถคายพลังงานกลับมาที่ยัง conduction band ของ HgS/HgSe ได้ด้วย และเมื่ออิเล็กตรอนที่ conduction band ของ HgSe/HgS band gap คายพลังงานกลับมาที่ยัง valence band พลังงานที่คายออกมาไม่ได้อยู่ในรูปของแสงฟลูออเรสเซนซ์ จึงทำให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่วัดได้มีค่าลดลง กระบวนการการดับแสงของควอนตัมดอทนี้ แสดงในรูปที่ 3.6

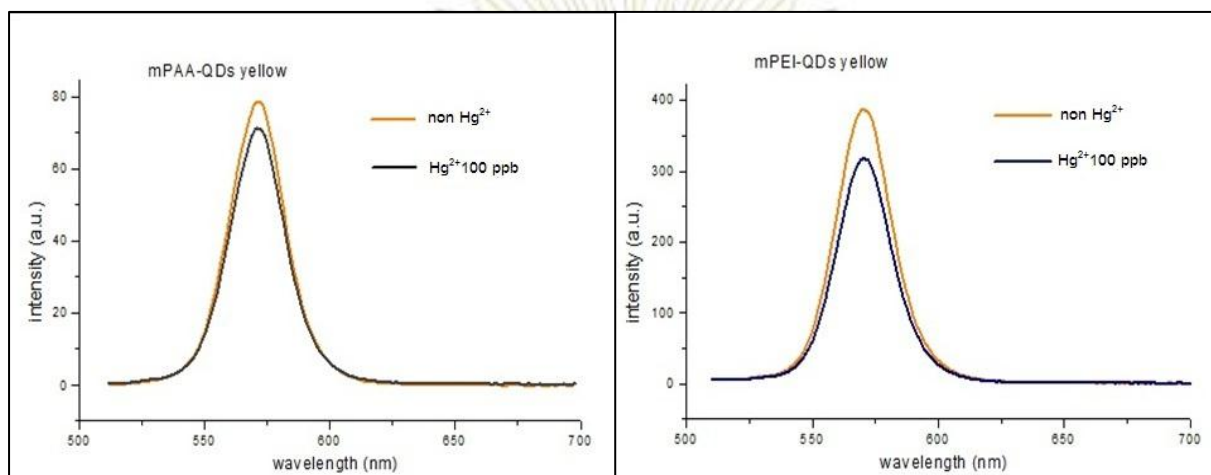


รูปที่ 3.6 กลไกการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ในควอนตัมดอทเมื่อทำการตรวจวัดปรอท

3.3 เปรียบเทียบการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อทำการตรวจวัดปรอท

จากผลการทดลองในรูปที่ 3.4 และ 3.5 จะเห็นได้ว่าควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงมีเปอร์เซ็นต์การลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อทำการตรวจวัดปรอทมากกว่าควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง และเมื่อทำการตรวจวัดที่ปรอทความเข้มข้นเท่ากันคือ 100 ppb พบว่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอทที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินลดลงอย่างเห็นได้ชัดกว่าอีกด้วย (ดังรูปที่ 3.7) นอกจากนี้การเปล่งแสงของควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงยังมีค่าสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่สูงกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากความเสถียรของควอนตัมดอท เนื่องจากพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุงนั้นมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ที่มีประจุลบ (anionic polymer) เมื่อทำการตรวจวัดปรอท ไอออนของปรอทจะทำอันตรกิริยากับพอลิเมอร์ ทำให้ผิวของควอนตัมดอทเป็นกลาง ส่งผลให้ควอนตัมดอทมีแนวโน้มที่จะเกิดการรวมตัวกันและตกตะกอนจึงไม่เสถียร ต่างจากควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงเพราะเป็นพอลิเมอร์ที่มีประจุบวก (cationic polymer) เมื่อทำการตรวจวัดจะไม่เกิดตะกอนจึงมีความเสถียรมากกว่า แต่เนื่องจากความเป็นประจุบวกของควอนตัมดอทนี้เอง จึงทำให้การทำอันตรกิริยาระหว่างปรอทกับ S^{2-}/Se^{2-} ไม่ดีเท่าที่ควร ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้นั้น จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นปรอทต่ำๆ มีเปอร์เซ็นต์การลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์น้อยมากเมื่อเทียบกับที่ความเข้มข้นปรอทสูง (ใน

รูปที่ 3.5) ซึ่งอาจเป็นผลของความคลาดเคลื่อนจากการทดลองได้ ดังนั้นในการตรวจวัดปรอทที่เหมาะสมอาจต้องตรวจวัดในปรอทที่มีความเข้มข้นสูง (เกิน 100 ppb)



รูปที่ 3.7 การลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อทำการตรวจวัดปรอทโดยเปรียบเทียบระหว่างควอนตัมดอทที่เคลือบผิวอะคริลิกแอสิดที่ผ่านการปรับปรุง (ซ้าย) และพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุง (ขวา)

นอกจากผลการทดลองที่ได้วิเคราะห์ไปแล้ว ยังคาดว่าควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงจะมีความจำเพาะกับไอออนปรอทมากกว่าไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น เช่น แคดเมียม (Cd^{2+}) เนื่องจากผลของการที่ Hg^{2+} มีสมบัติเป็น Soft acid จะสามารถเกิดอันตรกิริยากับ $\text{S}^{2-}/\text{Se}^{2-}$ ซึ่งเป็น Soft base ได้ดีกว่าไอออนอื่น ตามหลักการ Hard Soft Acid Base (HSAB)^[13] นอกจากนี้พลังงานที่เกิดขึ้นเมื่อ Hg^{2+} ทำอันตรกิริยากับ S^{2-} ยังมีค่าน้อยกว่าเมื่อ Cd^{2+} ทำอันตรกิริยากับ S^{2-} ^[22] ซึ่งพลังงานที่เกิดขึ้นต่ำจะมีความเสถียรมากกว่า ดังนั้นควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงจึงมีความจำเพาะต่อไอออนปรอทมากกว่าไอออนของโลหะหนักชนิดอื่น

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์ควอนตัมดอทที่มีอัตราส่วน Cd:Se ต่างกัน จะให้ค่าการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นต่างกัน คือ ควอนตัมดอทที่มีอัตราส่วน Cd:Se เท่ากับ 1:0.03 ให้ค่าการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 555 นาโนเมตร สังเกตเห็นเป็นสีเขียว และควอนตัมดอทที่มีอัตราส่วน Cd:Se เท่ากับ 1:0.3 ให้ค่าการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 565-570 นาโนเมตร สังเกตเห็นเป็นสีเหลือง และเมื่อนำควอนตัมดอททั้ง 2 อัตราส่วนนี้ที่มี ZnS เป็นเปลือกหุ้ม มาทำการวัดประสิทธิภาพการเปล่งแสง (quantum yield) เทียบกับควอนตัมดอททั้ง 2 อัตราส่วนที่ไม่มี ZnS เป็นเปลือกหุ้ม พบว่าควอนตัมดอทที่มี ZnS หุ้มอยู่มีค่า quantum yield สูงกว่านั้นคือควอนตัมดอทที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น จากนั้นเมื่อนำควอนตัมดอทเคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินี่ผ่านการปรับปรุงพบว่าสามารถตรวจวัดปรอทที่เจือปนในน้ำได้ โดยจะให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ลดลงตามความเข้มข้นของปรอทที่เพิ่มขึ้น และเมื่อนำการลดลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ตรวจวัดปรอทของควอนตัมที่เคลือบผิวด้วยพอลิเมอร์ดังกล่าวเปรียบเทียบกับควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุง พบว่ามีการลดลงของการเปล่งแสงอย่างชัดเจนกว่าและมีความเสถียรมากกว่า ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าในงานวิจัยนี้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทได้และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวัดปรอทในน้ำของควอนตัมดอทด้วยการใช้พอลิเอทิลีนอิมินี่ผ่านการปรับปรุงมาเป็นพอลิเมอร์เคลือบผิว

การพัฒนางานวิจัยในอนาคต

เนื่องจากควอนตัมดอทที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนอิมินที่ผ่านการปรับปรุงนั้นมีความเป็นประจุบวก ดังนั้นจึงคาดว่าจะสามารถนำควอนตัมดอทนี้ไปใช้ในการตรวจวัดแบบ *In vivo* ได้ เนื่องจากในระบบสิ่งมีชีวิตนั้นมีเซลล์บางชนิดซึ่งมีลักษณะเป็นประจุลบ จึงคาดว่าควอนตัมดอทนี้ จะมีความเข้ากันได้ดีกับเซลล์เหล่านั้นได้ดีกว่าควอนตัมดอทที่มีประจุลบหรือเป็นกลางทางไฟฟ้า



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Wikipedia
th.wikipedia.org/wiki/โรคมีนมะตะ (Accessed on Oct 21,2012.)
2. Ioannou, D.; Griffin, D.K. Nanotechnology and molecular cytogenetics: the future hasnot yet arrived. *Nano reviews*. 2010, 1.
3. ICMS
www.icms.qmul.ac.uk/flowcytometry/uses/multicolouranalysis/qdots (Accessed on Nov 1, 2013.)
4. Peter Wray
ceramics.org/ceramic-tech-today/biomaterials/quantum-dots-and-microneedles-a-possible-new-approach-to-diagnosing-skin-disease (Accessed on Aug 30, 2010.)
5. Cheng, C.T.; Chen, C.Y.; Lai, C.W.; Liu, W.H.; Pu, S.C.; Chou, P.T.; Chou, Y.H.; Chiu,H.T. Syntheses and photophysical properties of type-II CdSe/ZnTe/ZnS (core/shell/shell) quantum dots. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 3409-3414.
6. The Chemistry Hypermedia Project (CHP)
www.files.chem.vt.edu/chem-ed/spec/molec/mol-fluo.html (Accessed on June, 2003.)
7. กลุ่มงานวิเคราะห์คุณภาพสิ่งแวดล้อม
http://www.reo13.go.th/KM_reo13/data_know/54-06-02_metal.pdf (Accessed on Mar 3, 2014.)
8. Lee, K.; Bae, K.H.; Lee, Y.; Lee, S.H.; Ahn, C.; Park, T.G.
Pluronic/polyethylenimine shellcrosslinkednanocapsules with embedded

- magnetite nanocrystals for magnetically triggered delivery of siRNA. *Macromol. Biosci.* **2010**, *10*, 239-245.
9. Chakraborti, S.; Joshi, P.; Chakravarty, D.; Shanker, V.; Ansari, Z.A.; Singh, S.P.; Chakrabarti, P. Interaction of polyethyleneimine-functionalized ZnO nanoparticles with bovine serum albumin. *Langmuir*. **2012**, *28*, 11142-11152.
10. Han, B.; Wang, W.; Wu, H.; Fang, F.; Wang, N.; Zhang, X.; Xu, S. Polyethyleneimine modified fluorescent carbon dots and their application in cell labeling. *Colloids and Surfaces B*. **2012**, *100*, 209-214.
11. Lee, Y.; Lee, S.H.; Kim, J.S.; Maruyama, A.; Chen, X.; Park, T.G. Controlled synthesis of PEI-coated gold nanoparticles using reductive catechol chemistry for siRNA delivery. *Journal of Controlled Release*. **2010**, *155*, 3-10.
12. Yang, P.; Zhou, G. Phase transfer of hydrophobic QDs for water-soluble and biocompatible nature through silanization. *Materials research bulletin*. **2011**, *46*, 2367-2372.
13. Ruanmai, S.; Koonsombutkul, K. Surface modification of semiconductor nanoparticles using copolymer for biological and environmental applications. Chulalongkorn University, **2555**.
14. Chen, Y.; Thakar, R.; Snee, P.T. Imparting nanoparticle function with size-controlled amphiphilic polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3744-3745.
15. NANOCO TECHNOLOGIES
<http://www.nanocotechnologies.com> (Accessed on Jan, 2013.)
16. Thermo Scientific

http://www.thermoscientific.fr/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_58470.PDF (Accessed on Mar 3, 2014.)

17. OMLC (Oregon Medical Laser Center)

<http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/083.html> (Accessed on Mar 5, 2012.)

18. ภาคผนวก กราฟที่ 1-6

19. Hemraz, U.D.; Boluk, Y.; Sunasee, R. Amine-decorated nanocrystalline cellulose surfaces. *Can. J. Chem.* 2013, 91, 974-981.

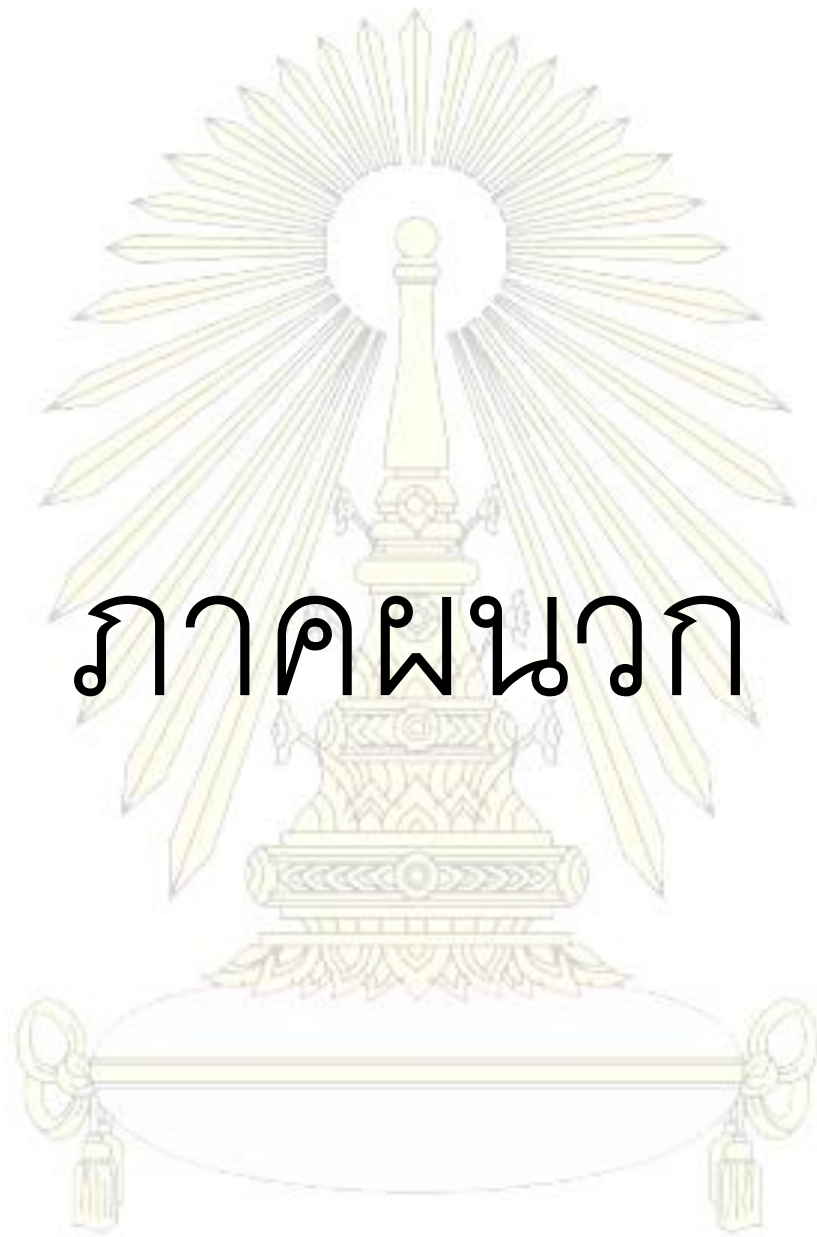
20. Pierce

<http://www.piercenet.com/product/edc> (Accessed on Mar 2, 2014.)

21. Vinayakan, R. Cadmium selenide based core-shell quantum dots for biosensing and imaging applications. M.S. Thesis, Cochin University, State College, May 2009.

22. https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch123/pigments_lect5.pdf (Accessed on Mar 3, 2014.)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

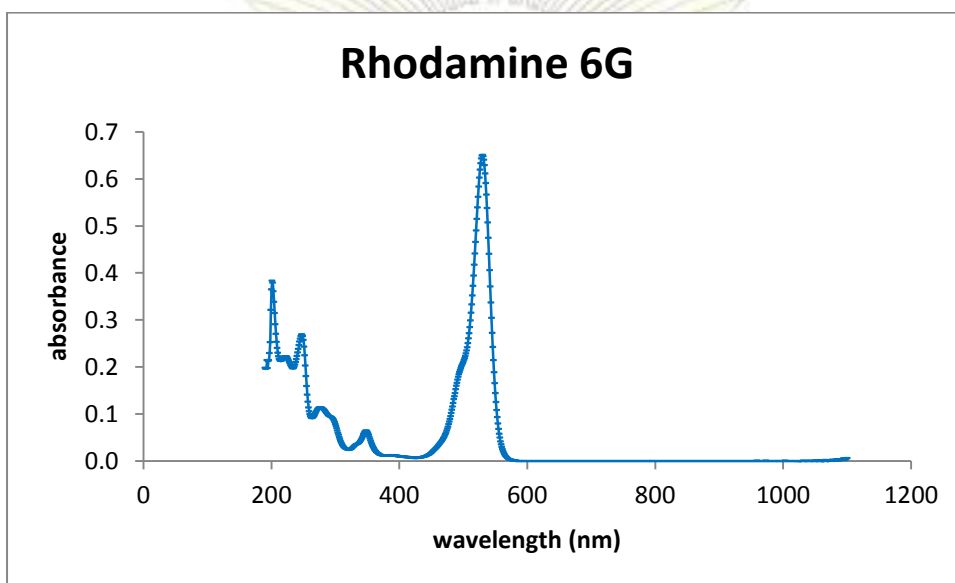


ภาคผนวก

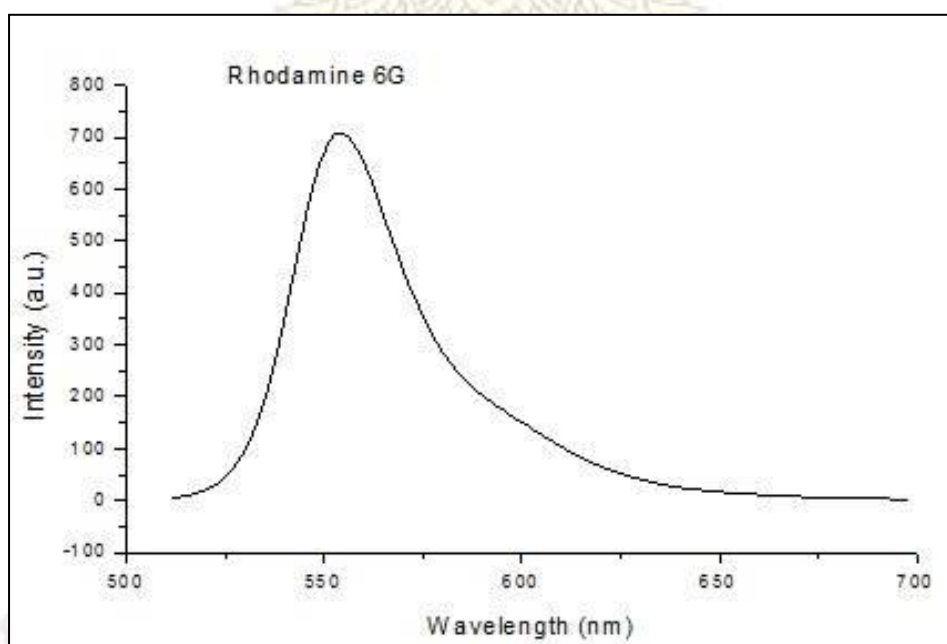
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

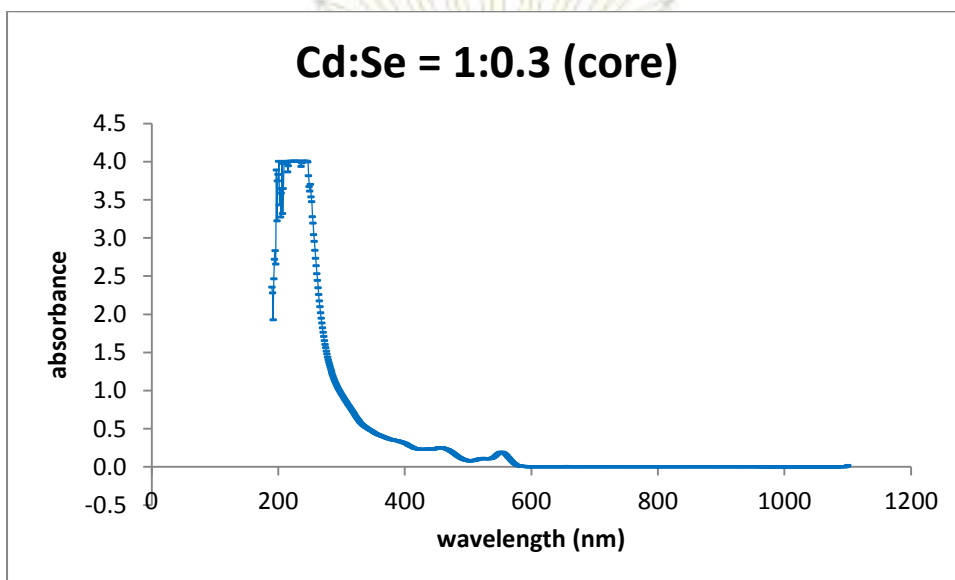
รูปที่ 1 ลักษณะตัวอย่าง UV-visible spectrum ของ Rhodamine 6G



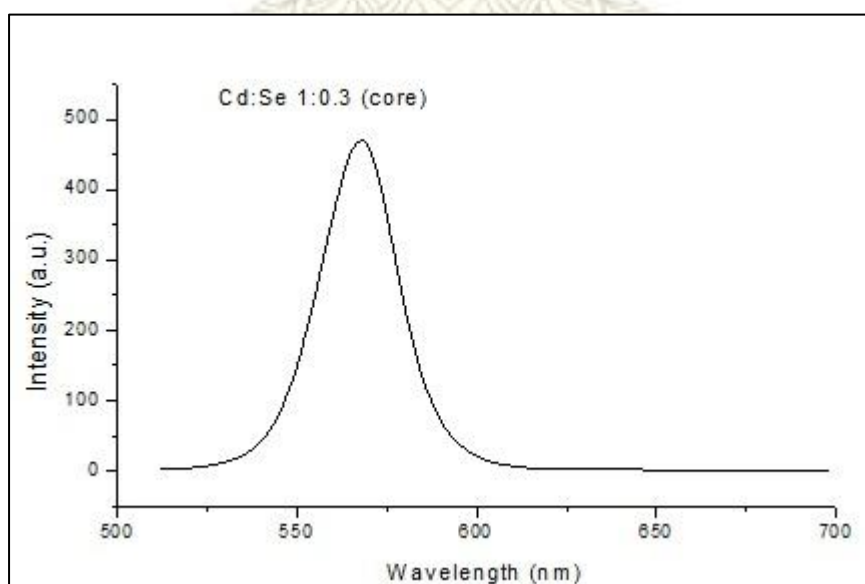
รูปที่ 2 Fluorescence spectrum ของ Rhodamine 6G ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 480 นาโนเมตร



รูปที่ 3 ลักษณะตัวอย่าง UV-visible spectrum ของแกนกลางควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่ 565-570 นาโนเมตร

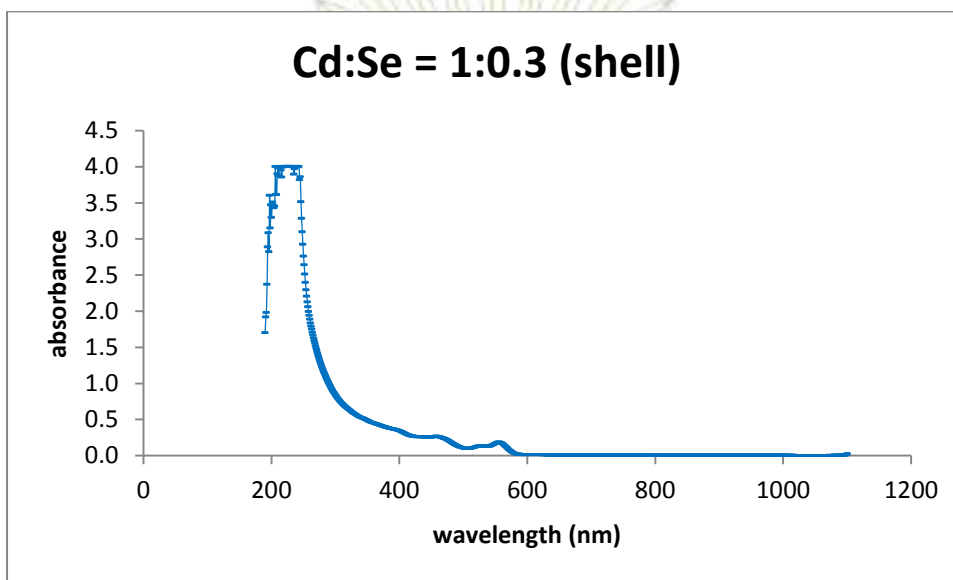


รูปที่ 4 Fluorescence spectrum ของแกนกลางควอนตัมดอทที่มีความยาวคลื่นกระตุ้น 480 นาโนเมตร

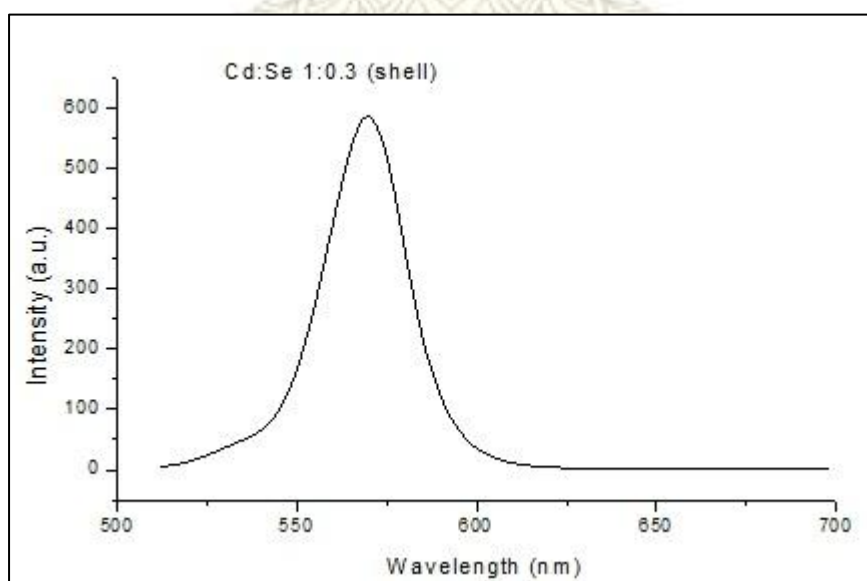


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 5 ลักษณะตัวอย่าง UV-visible spectrum ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลางที่เปล่งแสงที่ 565-570 นาโนเมตร

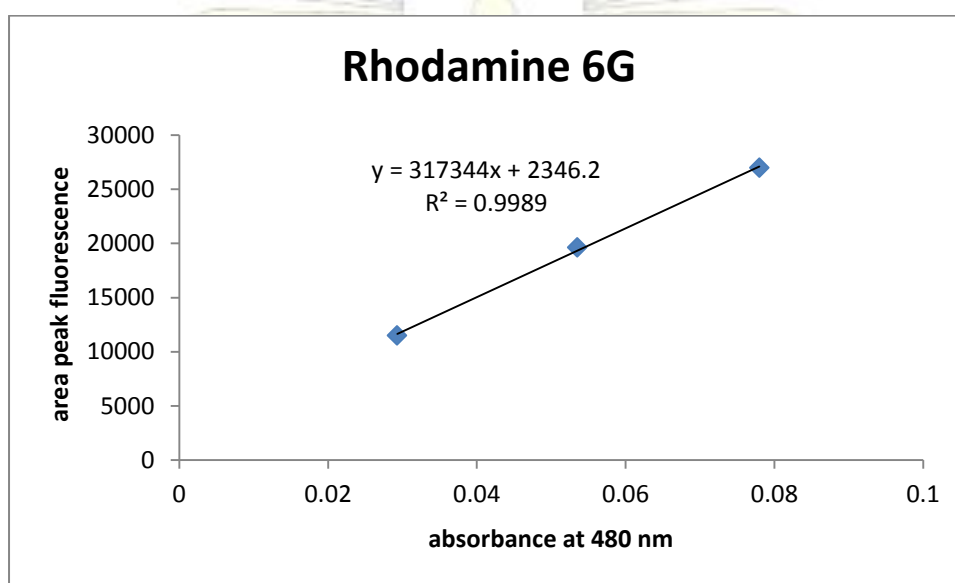


รูปที่ 6 Fluorescence spectrum ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลางที่มีความยาวคลื่นกระตุ้น 480 นาโนเมตร

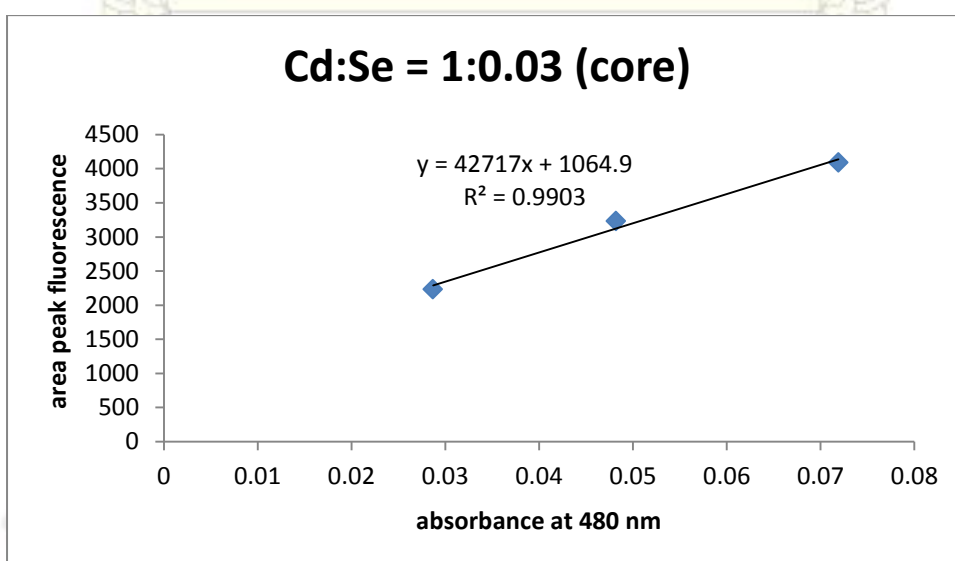


ภาคผนวก ข

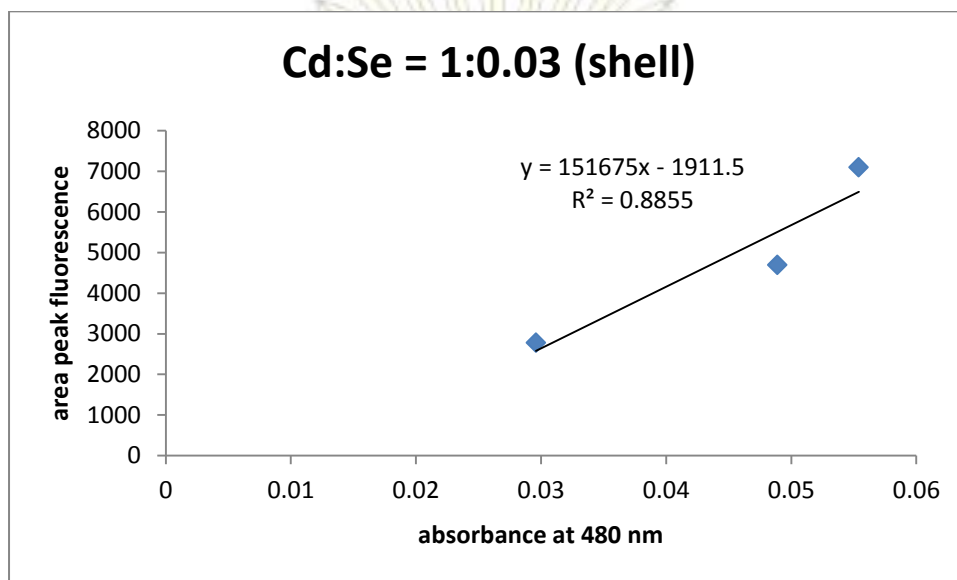
กราฟที่ 1 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร ของสาร fluorophore อ้างอิง



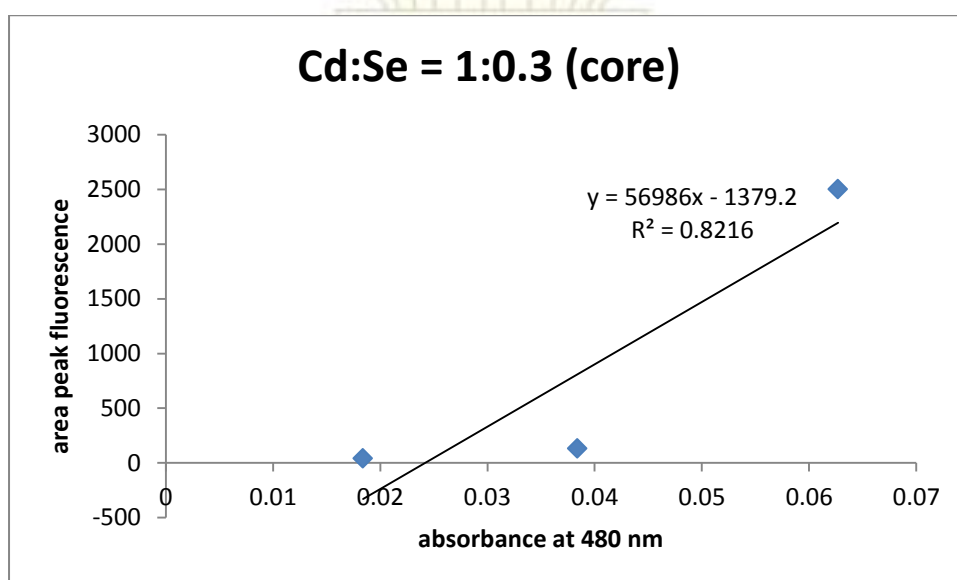
กราฟที่ 2 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร ของแกนกลางควอนตัมดอท อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.03



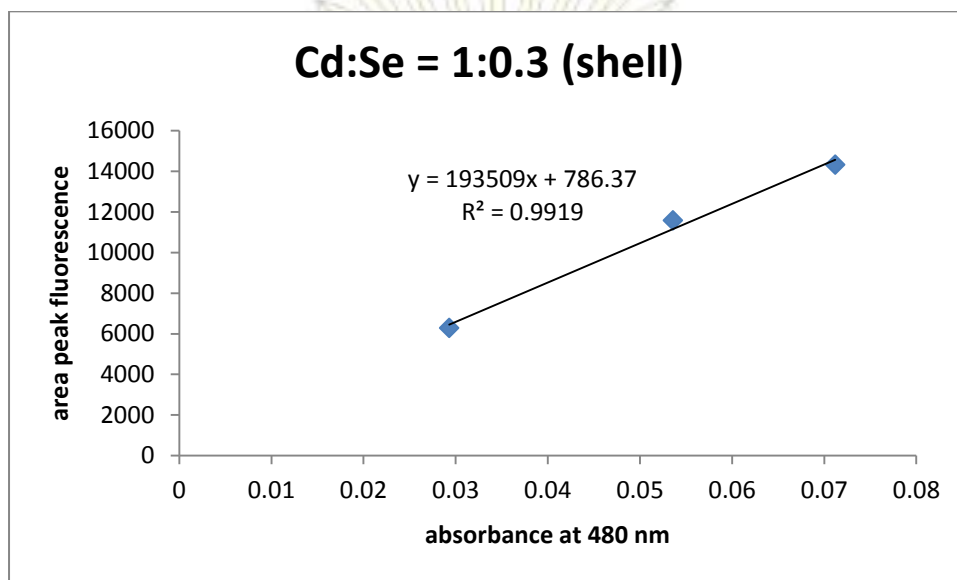
กราฟที่ 3 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร
ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลาง อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.03



กราฟที่ 4 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร
ของแกนกลางควอนตัมดอท อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.3



กราฟที่ 5 กราฟเส้นตรงระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับ absorbance ที่ 480 นาโนเมตร
ของควอนตัมดอทที่มีเปลือกหุ้มแกนกลาง อัตราส่วน Cd:Se = 1:0.3



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

ตารางที่ 2 ข้อมูลความสัมพันธ์ของ mPAA ที่เคลือบควอนตัมดอทสีเหลืองซึ่งมีค่า Intensity ที่ 573 nm, Area peak และความเข้มข้นต่างๆของปรอท

Concentration	Intensity ที่ 572 nm	Area peak
0 ppb	78.69	2374.41
1 ppb	78.22	2359.33
5 ppb	76.46	2303.88
10 ppb	76.05	2278.00
50 ppb	74.02	2197.05
100 ppb	71.39	2132.17

ตารางที่ 3 ข้อมูลความสัมพันธ์ของ mPEI ที่เคลือบควอนตัมดอทสีเหลืองซึ่งมีค่า Intensity ที่ 570 nm, Area peak และความเข้มข้นต่างๆของปรอท

Concentration	Intensity ที่ 570 nm	Area peak
0 ppb	387.79	11688.24
1 ppb	385.58	11574.61
5 ppb	373.66	11229.04
10 ppb	345.13	10395.88
50 ppb	338.73	10208.07
100 ppb	316.22	9567.17

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวจรรยาพรณ ยังเจริญยืนยง เกิดเมื่อวันที่ 24 เดือนมิถุนายน พ.ศ.2534 ที่ กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนสตรีสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ เมื่อปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี บ้านเลขที่ 369/612 หมู่ 3 หมู่บ้านเมืองเอกบางปู ถนนสุขุมวิทสายเก่า ตำบลบางปูใหม่ อำเภอเมืองฯ จังหวัดสมุทรปราการ 10280 เบอร์โทรศัพท์ 08-4730-3997

นางสาวเสริจุล เทพอารยางกุล เกิดเมื่อวันที่ 4 เดือนสิงหาคม พ.ศ.2534 ที่จังหวัดลำปาง สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย สายสามัญ แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนชลกันยานุกูล จังหวัดชลบุรี เมื่อปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2553 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้หลังจบการศึกษาปริญญาตรี บ้านเลขที่ 77/109 หมู่ 3 ตำบลเสม็ด อำเภอเมืองฯ จังหวัดชลบุรี 20000 เบอร์โทรศัพท์ 08-5095-3354

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย