



## การศึกษาคุณสมบัติทางแสงของนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs สำหรับตรวจวัดพาราควอต

### Study the Optical Properties of GQDs/AgNPs Nanosensor for Paraquat Detection

ชนันพร อินสมบัติ, วิภาวรรณ แก้วนาค และ วันวิสา เจริญโรจน์สกุล\*

Chanunporn Insombat, Wipawan Kaewnak and Wanwisa Janrungratsakul\*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University*

Received : 30 April 2020

Revised : 2 June 2020

Accepted : 9 July 2020

#### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคูสมบัติของนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs โดยการรีดิวซ์ซิลเวอร์ไนเตรตด้วยไฮเดียมโบโรไฮไดรด์ในสารละลายกราฟีนควอนตัมดอท นำนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ที่เตรียมได้มาศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรี และสารละลาย GQDs/AgNPs มีสีเหลืองเนื่องจากการดูดกลืนแสงสูงสุดของเซออร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร โดยผลการลดลงของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร ขึ้นอยู่กับการความเข้มข้นของพาราควอตที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกับการเปลี่ยนแปลงสีของ GQDs/AgNPs ที่มีกระจายของอนุภาคจากสีเหลืองเป็นสีส้ม ความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดพาราควอตในช่วงความเข้มข้น 1 – 30 มิลลิกรัมต่อลิตร ด้วยขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจเท่ากับ 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร

**คำสำคัญ :** นาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ; คุณสมบัติเชิงแสง ; เซออร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ ; พาราควอต



### Abstract

In this work, GQDs/AgNPs nanosensor was prepared by reducing silver nitrate with sodium borohydride in the presence of graphene quantum dots (GQDs) solution. Optical properties of the prepared GQDs/AgNPs were studied by using UV-Vis spectroscopy and the GQDs/AgNPs were yellow in color due to strong surface plasmon resonance absorption band at 393 nm. The resulting decrease in absorption at 393 nm depended directly on increasing concentration of paraquat concomitant in the change of color of GQDs/AgNPs dispersion from yellow to orange. The linear concentration range of paraquat was 1 – 30 ppm with limit of detection of 0.4 ppm.

**Keywords :** GQDs/AgNPs nanosensor ; optical properties ; surface plasmon resonance ; paraquat



## บทนำ

พาราควอต (paraquat; 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride) เป็นสารกำจัดวัชพืช (herbicide) ที่เกษตรกรนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นสารเคมีที่ออกฤทธิ์กำจัดวัชพืชได้อย่างรวดเร็วและราคาไม่แพง การใช้พาราควอตอย่างไม่เหมาะสมสามารถสร้างปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมรวมถึงการปนเปื้อนในน้ำ ดิน และผลผลิตทางการเกษตร แม้แต่ปริมาณเพียงเล็กน้อยก็ทำให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพของมนุษย์ (USDA, 2005) ในปัจจุบันจึงมีหลากหลายวิธีในการตรวจวัดพาราควอต เช่น เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (gas chromatography; GC) (Goa *et al.*, 2014; Geng *et al.*, 2017) เทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography; HPLC) (Aramendía *et al.*, 2006; Zou *et al.*, 2015) และเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) (Walcarus *et al.*, 1996; Ye *et al.*, 2012; El Harmoudi *et al.*, 2013) เป็นต้น

คุณสมบัติทางแสงที่โดดเด่นของอนุภาคนาโน (nanoparticles) จึงมีสมบัติทางกายภาพและเคมีที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของอนุภาคนาโนซึ่งมีความแตกต่างจากอนุภาคขนาดใหญ่ที่เป็นวัสดุประเภทเดียวกัน อนุภาคนาโนต่างชนิดกัน (เงิน ทองคำ และทองแดง) จะมีคุณสมบัติทางแสงที่ต่างกันไป นอกจากนี้คุณสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนยังเกี่ยวข้องกับขนาดและรูปร่าง ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสี (colorimetric sensor) ได้ โดยเฉพาะอนุภาคเงินระดับนาโนเมตร (silver nanoparticles; AgNPs) มีการนำไปใช้ตรวจวัดนิกเกิล (II) ไอออน และคอปเปอร์ (II) ไอออน (Kiatkumjorn *et al.*, 2014; Tharmaraj *et al.*, 2014) และอนุภาคทองคำระดับนาโนเมตร (gold nanoparticles; AuNPs) นำมาใช้ตรวจวัดเลด (II) ไอออน และแคดเมียม (II) ไอออน (Alizadeh *et al.*, 2010; Jin *et al.*, 2015)

กราฟีนควอนตัมดอท (graphene quantum dots; GQDs) เป็นวัสดุนาโนชนิดหนึ่งที่มีคาร์บอนเป็นโครงสร้างหลัก (Bhattacharya *et al.*, 2016) ให้การเรืองแสงและแสงแบบปรับได้เหมาะสำหรับงานในหลากหลายสาขา จึงทำให้กราฟีนควอนตัมดอทได้รับความสนใจจากนักวิจัยอย่างกว้างขวางเนื่องจากคุณสมบัติที่น่าสนใจ เช่น มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ เป็นพิษต่ำ ละลายน้ำได้ดี การเตรียมง่าย มีสภาพไวและความเลือกจำเพาะสูงต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Yang *et al.*, 2013) เช่น ซิลเวอร์ (I) ไอออน และเมอร์คิวรี (II) ไอออน เป็นต้น (Shen *et al.*, 2013, Wang *et al.*, 2014)

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ที่มีการทำงานร่วมกันของ GQDs และ AgNPs ในการตรวจวัดพาราควอต โดยทำการเตรียม AgNPs ในสารละลาย GQDs โดยใช้โซเดียมโบโรไฮไดรด์ในการรีดิวซ์  $Ag^+$  ให้เป็น  $Ag^0$  และมีโซเดียมซิเตรทเป็นสารช่วยเสถียร (stabilizer) และนำ GQDs/AgNPs ที่เตรียมได้มาใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดพาราควอตโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ด้วยตาเปล่า (naked eye)

## วิธีดำเนินงานวิจัย

### 1. การเตรียมนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs

ขั้นตอนการเตรียมนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs เริ่มจากการเตรียม GQDs (Hallaj *et al.*, 2015) แล้วจึงเตรียม GQDs/AgNPs ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้



- 1.1 ชั่งกลูโคส 6.00 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 1.2 นำกลูโคสในบีกเกอร์ให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อน (hot plate) ที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส กลูโคสจะเริ่มหลอมละลายเป็นของเหลวใสไม่มีสี และเปลี่ยนเป็นสีส้ม
- 1.3 ปรับอุณหภูมิลงให้เป็น 100 องศาเซลเซียส แล้วเติมน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง (ultrapure water) ปริมาตร 8.00 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์และคนสารละลายด้วยแท่งแก้วจนรวมเป็นเนื้อเดียวกันจึงหยุดให้ความร้อน จะได้สารละลาย GQDs ความเข้มข้น 420 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร
- 1.4 เจือจางสารละลาย GQDs จากข้อ 1.3 ด้วยน้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูงให้มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แล้วใช้กระบอกตวงตวงสารละลาย GQDs ปริมาตร 20.0 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร พร้อมใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic stirrer)
- 1.5 เติมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ตามด้วยสารละลายโซเดียมซิติเตรท ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 50 ไมโครลิตร และสารละลาย  $\text{NaBH}_4$  ความเข้มข้น 0.0251 โมลาร์ ปริมาตร 500 ไมโครลิตร ตามลำดับ ลงในบีกเกอร์ข้อ 1.4 และคนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเป็นเวลา 60 นาที
- 1.6 นำสารละลายที่สังเคราะห์ได้ไปทำการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วแยกเอาส่วนที่เป็นสารละลาย GQDs/AgNPs ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 – 800 นาโนเมตร

## 2. ความเลือกจำเพาะของ GQDs/AgNPs

การทดสอบหาความเลือกจำเพาะของ GQDs/AgNPs ต่อสารกำจัดวัชพืชชนิดต่างๆ ได้แก่ พาราควอต, ไกลโฟเซต, เฟนิโทรโทออน, คลอร์ไพริฟอส, คาร์โบซัลเฟน, ไดคลอวอส และ 2,4-ดี ไดเมทิลเอมโมเนียม โดยสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายด้วยตาเปล่าและสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

- 2.1 นำสารละลาย GQDs/AgNPs เจือจางในอัตราส่วน 1 : 3 โดยปริมาตร (สารละลาย GQDs/AgNPs : น้ำบริสุทธิ์คุณภาพสูง)
- 2.2 ปิเปตสารละลาย GQDs/AgNPs ในข้อ 2.1 ใส่ลงในขวดไวแอลจำนวน 8 ขวด ขวดละ 2.00 มิลลิลิตร
- 2.3 ปิเปตสารกำจัดวัชพืชความเข้มข้น 1000 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 200 ไมโครลิตร ใส่ลงในขวดไวแอลในข้อ 2.2 ชนิดละ 1 ขวด เขย่าสารละลายให้เข้ากันและตั้งทิ้งไว้ 15 นาที สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย GQDs/AgNPs และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง

## **ผลการวิจัย**

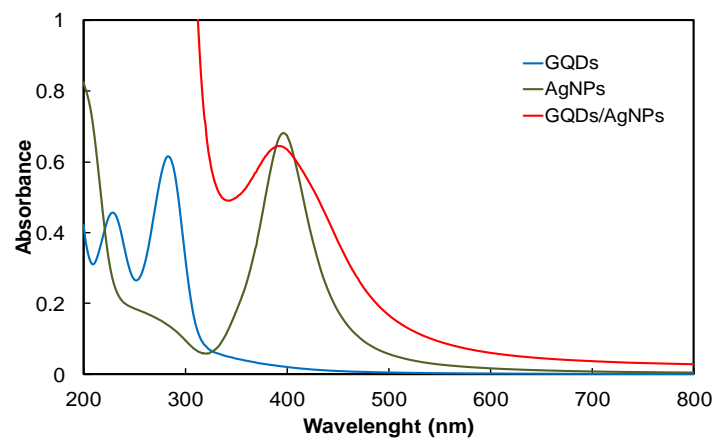
### 1. ศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs

ทำการเตรียม GQDs ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) โดยใช้กลูโคสเป็นแหล่งของคาร์บอน ให้ความร้อนกลูโคสจนหลอมละลายเป็นของเหลวใสไม่มีสีและเปลี่ยนเป็นสีส้ม แสดงว่าเกิด GQDs แล้วนำมาวัดค่าการดูดกลืนแสง จะได้ผลดังภาพที่ 1 (เส้นสีฟ้า) พบว่า GQDs มีความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{\text{max}}$ ) เท่ากับ 229 และ 283

นาโนเมตร ซึ่งเป็นการทรานซิชันแบบ  $\pi-\pi^*$  ของพันธะคู่ (C=C) ของอะโรมาติก และ  $n-\pi^*$  ของหมู่คาร์บอนิล (C=O) บริเวณพื้นผิวของ GQDs ตามลำดับ (Hallaj *et al.*, 2015)

การเตรียม AgNPs นำสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท โซเดียมซิเตรท และโซเดียมโบโรไฮไดรด์คนสารละลายที่อุณหภูมิโดยรอบเป็นเวลา 60 นาที จะได้สารละลายสีเหลือง ภาพที่ 1 (เส้นสีเขียว) แสดงความยาวคลื่นของการดูดกลืนสูงสุดของ AgNPs เท่ากับ 397 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Du *et al.*, (2013) ได้กล่าวว่าจะเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (surface plasmon resonance; SPR) ซึ่งเป็นคุณสมบัติทางแสงเฉพาะของ AgNPs

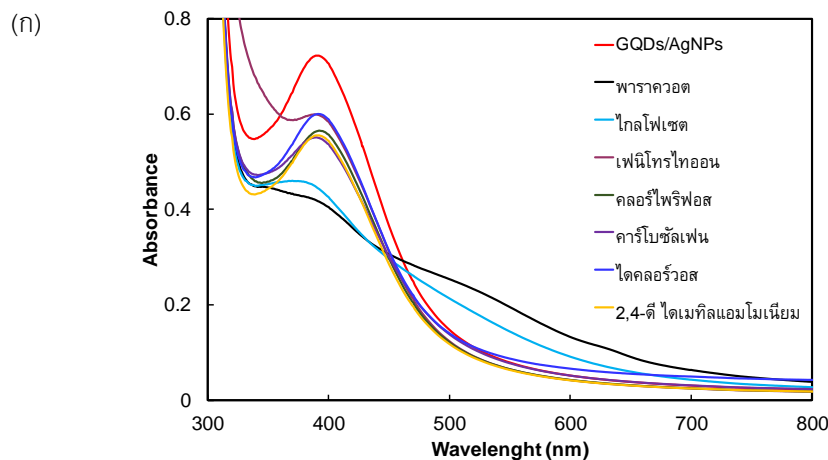
การเตรียมนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ทำโดยนำสารละลายกราฟีนควอนตัมดอทและซิลเวอร์ไนเตรทผสมกัน หลังจากนั้นเติมโซเดียมซิเตรท และตามด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ คนเป็นเวลา 60 นาที นำ GQDs/AgNPs ที่สังเคราะห์ได้วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรีได้ผลดังภาพที่ 1 (เส้นสีแดง) พบว่าสเปกตรัมมีความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงสูงสุดเท่ากับ 393 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดของ AgNPs (397 นาโนเมตร) แต่ลักษณะฐานสเปกตรัมของ GQDs/AgNPs จะมีขนาดกว้างกว่า AgNPs โดยปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคเงินระดับนาโนเมตรจะมีความสัมพันธ์กับขนาด รูปร่าง ระยะห่างระหว่างอนุภาค และการกระจายตัวของอนุภาค (Du *et al.*, 2013) การที่สเปกตรัมมีฐานกว้างหมายถึงอนุภาคนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคเงินระดับนาโนเมตร (เส้นสีเขียว) โดยมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดใกล้เคียงกัน แสดงว่าอนุภาคของ AgNPs จะอยู่บนพื้นผิวของ GQDs











ภาพที่ 1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ GQDs, AgNPs และ GQDs/AgNPs

## 2. ศึกษาความเลือกจำเพาะของ GQDs/AgNPs ต่อพาราควอต

เติมสารกำจัดวัชพืชชนิดต่างๆ ลงในสารละลายนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ให้มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ 15 นาที แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงแสดงดังภาพที่ 2 (ก) พบว่าสารกำจัดวัชพืชที่นำมาศึกษาทุกตัวทำให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร ลดลง ส่วนพาราควอตและไกลโฟเซตจะทำให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร ลดลงอย่างมาก และมีการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นใหม่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 530 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของเซนเซอร์ด้วยตาเปล่า พบว่ามีเฉพาะพาราควอตเท่านั้นที่ทำให้ GQDs/AgNPs มีการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายจากสีเหลืองเป็นสีส้ม (ภาพที่ 2 (ข)) แสดงว่า GQDs/AgNPs มีความเลือกจำเพาะกับพาราควอต



(ข)

GQDs/AgNPs	พาราควอต	ไกลโฟเซต	คลอริไพริฟอส	คาร์โบซัลเฟน	เฟนิโทรไทออน	ไดคลอรวอส	2,4-ดี ไตเมทิลแอมโมเนียม
							

ภาพที่ 2 การเปลี่ยนแปลง (ก) สเปกตรัม และ (ข) สีของสารละลาย GQDs/AgNPs เมื่อเติมยาสารกำจัดวัชพืชชนิดต่างๆ ให้มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

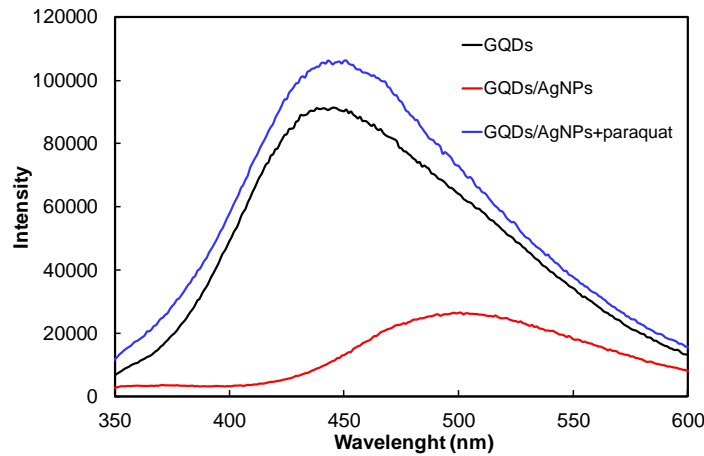


ศักย์ซีต้า (zeta potential) สามารถบอกความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคนาโนได้ จึงนำสารละลาย GQDs, GQDs/AgNPs และ GQDs/AgNPs ที่เติมพาราควอตวัดศักย์ซีต้า ซึ่งมีค่าศักย์ซีต้าเท่ากับ  $-15.5 \pm 0.7$ ,  $-38.3 \pm 0.6$  และ  $-15.9 \pm 0.4$  มิลลิโวลต์ ตามลำดับ (ตารางที่ 1)

**ตารางที่ 1** ศักย์ซีต้าของ GQDs, GQDs/AgNPs และเติมพาราควอตใน GQDs/AgNPs ให้มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

ครั้งที่	ศักย์ซีต้า (มิลลิโวลต์)		
	GQDs	GQDs/AgNPs	GQDs/AgNPs + paraquat
1	-16.1	-38.1	-15.6
2	-14.8	-39.0	-16.3
3	-15.5	-37.8	-15.7
ค่าเฉลี่ย	$-15.5 \pm 0.7$	$-38.3 \pm 0.6$	$-15.9 \pm 0.4$

เนื่องจาก GQDs มีคุณสมบัติทางแสงในการให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ดี ภาพที่ 3 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของ GQDs ซึ่งมีความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สูงสุดที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 450 นาโนเมตร ( $\lambda_{ex} = 320$  นาโนเมตร) ส่วน GQDs/AgNPs ความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ 450 นาโนเมตร ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับ GQDs ซึ่งเกิดจากอนุภาคของ GQDs และ AgNPs อยู่ใกล้กัน จึงทำให้ GQDs สามารถถ่ายโอนพลังงานไปให้แก่ AgNPs ได้โดยผ่านกระบวนการแบบ FRET (fluorescence resonance energy transfer) (Zhang *et al.*, 2018) และเมื่อเติมพาราควอตลงในสารละลาย GQDs/AgNPs พบว่าความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร มีค่าเพิ่มขึ้นและใกล้เคียงกับ GQDs



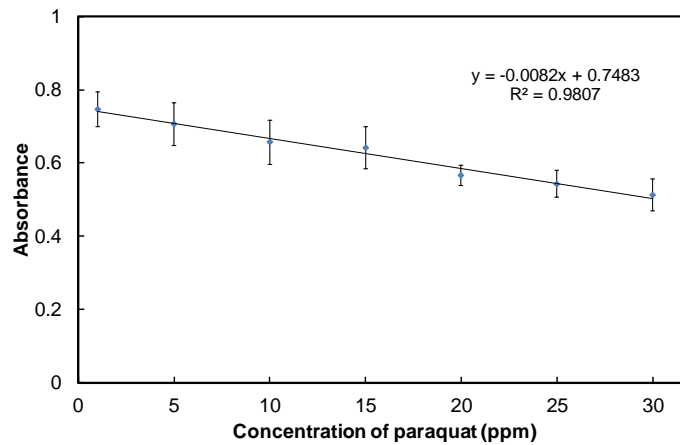
ภาพที่ 3 สเปกตรัมการคายแสงของ GQDs, GQDs/AgNPs และเติมพาราควอตใน GQDs/AgNPs

ให้มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ( $\lambda_{ex} = 320$  นาโนเมตร)

### 3. ศึกษาความเป็นเส้นตรงของ GQDs/AgNPs ในการตรวจวัดพาราควอต

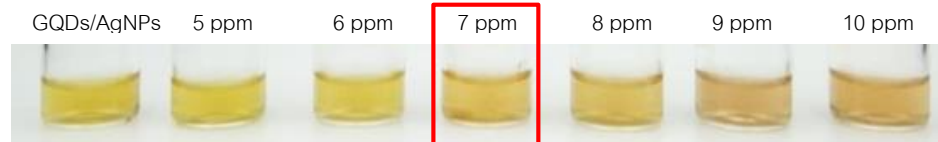
ศึกษาความเป็นเส้นตรงในการตรวจวัดพาราควอต โดยเติมสารละลายพาราควอตความเข้มข้นต่างๆ ลงในสารละลายเซนเซอร์ GQDs/AgNPs แล้วติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร พบว่าเมื่อความเข้มข้นของพาราควอตเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร มีค่าลดลง ดังภาพที่ 4 ซึ่งมีความสัมพันธ์กันได้สมการความเป็นเส้นตรง คือ  $Abs = -0.0082 \times \text{paraquat (ppm)} + 0.7483$  และ มีค่า  $R^2 = 0.9807$  ในช่วงความเข้มข้นของพาราควอตตั้งแต่ 1 ถึง 30 มิลลิกรัมต่อลิตร และมีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัด (limit of detection; LOD) (Siangproh *et al.*, 2017) พาราควอตเท่ากับ 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร





ภาพที่ 4 กราฟมาตรฐานในการตรวจวัดพาราควอตในช่วงความเข้มข้น 1- 30 มิลลิกรัมต่อลิตร

การหาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดพาราควอตด้วยตาเปล่า เติมพาราควอตลงในสารละลายนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs ให้มีความเข้มข้น 5, 6, 7, 8, 9 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร แสดงผลดังภาพที่ 5 พบว่าสามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเซนเซอร์จากสีเหลืองเป็นสีส้มได้เมื่อมีความเข้มข้นของพาราควอตในสารละลายเท่ากับ 7 มิลลิกรัมต่อลิตร



ภาพที่ 5 การเปลี่ยนแปลงสีของ GQDs/AgNPs ในการหาขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดพาราควอตด้วยตาเปล่า

### วิจารณ์ผลการวิจัย

นาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs สามารถเตรียมได้ง่ายที่อุณหภูมิโดยรอบ มีความเลือกจำเพาะต่อพาราควอต โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของเงินที่ 393 นาโนเมตร และการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย เมื่อ GQDs/AgNPs เกิดอันตรกิริยากับพาราควอตจะทำให้ความยาวคลื่นสูงสุดของสเปกตรัมของเงินเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากกว่า เนื่องจากแต่ละอนุภาค AgNPs ของนาโนเซนเซอร์ GQDs/AgNPs อยู่ใกล้กันมากขึ้น จนเกิดการรวมตัวกัน (aggregation) ทำให้มีขนาดอนุภาค AgNPs ใหญ่ขึ้น ส่งผลให้สีของสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีส้ม และพบสเปกตรัมใหม่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 530 นาโนเมตร



จากตารางที่ 1 ค่ายซีต้าของ QGDs/AgNPs มีค่าเท่ากับ  $-38.3 \pm 0.6$  มิลลิโวลต์ ซึ่งเป็นลบมากกว่า QGDs เนื่องจากอนุภาค AgNPs และ QGDs มาอยู่ใกล้กันและเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค และบริเวณผิวของ AgNPs มีหมู่คาร์บอกซิเลตของไฮเดียมซีเตรทซึ่งทำหน้าที่เป็นสารช่วยเสถียรล้อมรอบเป็นจำนวนมากเพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาค AgNPs แต่ละอนุภาคเกิดการรวมตัวกัน ส่วนนาโนเซนเซอร์ QGDs/AgNPs ที่มีการเติมพาราควอตมีค่ายซีต้าเท่ากับ  $-15.9 \pm 0.4$  มิลลิโวลต์ ซึ่งใกล้เคียงกับค่ายซีต้าของ QGDs  $-15.5 \pm 0.7$  มิลลิโวลต์ น่าจะเกิดจากเซนเซอร์ QGDs/AgNPs มี AgNPs อยู่บนผิวของ QGDs และบริเวณผิวของ AgNPs มีซีเตรทล้อมรอบทำให้พื้นผิวของ AgNPs มีความเป็นประจุลบและสามารถเกิดอันตรกิริยาแบบแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) กับพาราควอตที่มีโครงสร้างเป็นประจุบวกได้ จึงทำให้ค่ายซีต้าที่ผิวของ QGDs/AgNPs มีค่าเป็นลบน้อยลง นอกจากนี้การเกิดอันตรกิริยานี้จะเหนี่ยวนำอนุภาค AgNPs มาอยู่ใกล้กันและเกิดการรวมตัวของอนุภาคมากขึ้น ทำให้ระยะห่างระหว่างอนุภาคของ QGDs และ AgNPs อยู่ห่างกันมากขึ้นจึงทำให้ไม่สามารถเกิดกระบวนการถ่ายโอนพลังงานจาก QGDs ไปให้แก่ AgNPs ได้ ดังนั้นสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ QGDs จึงมีความเข้มเพิ่มขึ้น แสดงดังภาพที่ 3

### สรุปผลการวิจัย

QGDs/AgNPs สามารถเตรียมได้ง่าย และนำมาประยุกต์เป็นเซนเซอร์ที่มีความเลือกจำเพาะต่อการตรวจวัดพาราควอต โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร และการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดพาราควอตได้ในช่วงความเข้มข้น 1 – 30 มิลลิกรัมต่อลิตร มีขีดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวัดเท่ากับ 7 และ 0.4 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีด้วยตาเปล่า และเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรี ตามลำดับ ทั้งนี้สามารถนำนาโนเซนเซอร์ QGDs/AgNPs ไปพัฒนาต่อเพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณพาราควอตในตัวอย่างสิ่งแวดล้อมต่อไป

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ร่วมกับสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ประจำปี 2562 (MRG6280214) และขอขอบคุณภาคีวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

Alizadeh, A., Khodaei, M. M., Karami, C., Workentin, M. S., Shamsipur, M., and Sadeghi, M. (2010). Rapid and selective lead (II) colorimetric sensor based on azacrownether-functionalized gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 21(31), 315503.



- Aramendía, M. A., Borau, V., Lafont, F., Marinas, A., Marinas, J. M., Moreno, J. M., Porras, J. M., and Urbano, F. J. (2006). Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (MRM). *Food Chemistry*, 97, 181–188.
- Bhattacharya, K., Mukherjee, S. P., Gallud, A., Burkert, S. C., Bistarelli, S., Bellucci, S., Bottini, M., Star, A., and Fadeel, B. (2016). Biological interactions of carbon-based nanomaterials: from coronation to degradation. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12, 333–351.
- Du, J. J., Jiang, L., Shao, Q., Liu, X. G., Marks, R. S., Ma, J., and Chen, X. D. (2013). Colorimetric detection of mercury ions based on plasmonic nanoparticles. *Small*, 9, 1467-1481.
- El Harmoudi, H., Achak, M., Farahi, A., Lahrich, S., El Gaini, L., Abdennouri, M., Bouzidi, A., Bakasse, M., and El Mhammedi, M. A. (2013). Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode. *Talanta*, 115, 172–177.
- Gao, L. N., Liu, J. T. Wang, C. Y. Liu, G. J. Niu, X. D. Shu, C. X., and Zhu, J. (2014). Fast determination of paraquat in plasma and urine samples by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 944, 136–140.
- Geng, P. W., Cai, J. Z., Zhang, L. J., Xu, M. Z., Liu, Z. Z., Zhang, J., Wang, Z. Y., Wang, X. Q., Wen, C. C., and Ma, J. S. (2017). Liver tissue metabonomics in rat after acute paraquat poisoning gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 10, 937–943.
- Hallaj, T., Amjadi, M., Manzoori, J. L., and Shokri, R. (2015). Chemiluminescence reaction of glucose-derived grapheme quantum dots with hypochlorite, and its application to the determination of free chlorine. *Microchimica Acta*, 182, 789–796.
- Jin, W., Huang, P., Wu, F., and Ma, L.-H. (2015). Ultrasensitive colorimetric assay of cadmium ion based on silver nanoparticles functionalized with 5-sulfosalicylic acid for wide practical applications. *Analyst*, 140, 3507–3513.



- Kiatkumjorn, T., Rattanarat, P., Siangproh, W., Chailapakul, O., and Praphairaksit, N. (2014). Glutathione and L-cysteine modified silver nanoplates-based colorimetric assay for a simple, fast, sensitive and selective determination of nickel. *Talanta*, 128, 215–220.
- Shen, L., Chen, M., Hu, L., Chen, X., and Wang, J. (2013). Growth and stabilization of silver nanoparticles on carbon dots and sensing application. *Langmuir*, 29, 16135–16140.
- Siangproh, W., Somboonsuk, T., Chailapakul, O., and Songsrirote, K. (2017). Novel colorimetric assay for paraquat detection on-silica bead using negatively charged silver nanoparticles. *Talanta*, 174, 448–453.
- Tharmaraj, V., and Yang, J. (2014). Sensitive and selective colorimetric detection of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous medium via aggregation of thiomalic acid functionalized Ag nanoparticles. *Analyst*, 139, 6304–6309.
- The United States Department of Agriculture (USDA). (2005). *The pesticide data program annual summary calendar year 2005*. Washington, DC.
- Walcarius, A., and Lamberts, L. (1996). Square wave voltammetric determination of paraquat and diquat in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 406, 59–68.
- Wang, B., Zhuo, S., Chen, L., and Zhang, Y. (2014). Fluorescent grapheme dot nanoprobe for the sensitive and selective detection of mercury ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 384–387.
- Yang, Z., Li, Z., Xu, M., Ma, Y., Zhang, J., Su, Y., Gao, F., Wei, H., and Zhang, L. (2013). Controllable synthesis of fluorescent carbon and their detection application as nanoprobe. *Nano-Micro Letters*, 5(4), 247–259.
- Ye, X., Gu, Y., and Wang, C. (2012). Fabrication of the  $\text{Cu}_2\text{O}$ /polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 530–539.



Zhang, Q. -L., Wang, C. -M., Zhu, L. -L., Huang, J. -L., Wu, D., Zhang, M. -M., and Lu, H. -F. (2018). Colorimetric and fluorescent dual-mode sensing of alkaline phosphatase activity in L-02 cells and its application in living cell imaging based on in-situ growth of silver nanoparticles on graphene quantum dots. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258, 461-469.

Zou, T., He, P., Cao, J., and Li, Z. (2015). Determination of paraquat in vegetables using HPLC-MSMS. *Journal of Chromatographic Science*, 53, 204-209.