



New Analytical Approach Based on Thin Film and Nanomaterials

Sirilak Sattayasamitsathit

**A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemistry
Prince of Songkla University
2008**

Copyright of Prince of Songkla University

เลขที่ QD115. S545 2008 C.1

Bib Key 302967

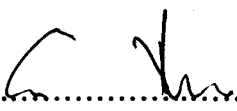
26 ก.พ. 2552

Thesis Title New Analytical Approach Based on Thin Film and
 Nanomaterials
Author Miss Sirilak Sattayasamitsathit
Major Program Chemistry

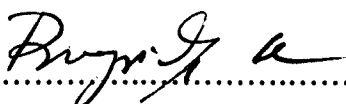
Major Advisor


Examining Committee :

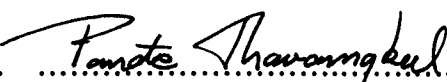

.....
(Assoc. Prof. Dr. Proespichaya Kanatharana)

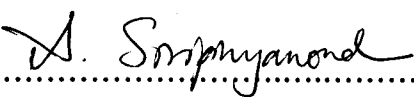

.....Chairperson
(Prof. Dr. Eric Bakker)

Co-advisor

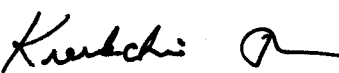

.....
(Assoc. Prof. Dr. Proespichaya Kanatharana)


.....
(Assoc. Prof. Dr. Panote Thavarungkul)


.....
(Assoc. Prof. Dr. Panote Thavarungkul)


.....
(Asst. Prof. Dr. Atitaya Siripinyanond)

The Graduate School, Prince of Songkla University, has approved this thesis as fulfillment of the requirements for the Doctor of Philosophy Degree in Chemistry


.....
(Assoc. Prof. Dr. Kerkchai Thongnoo)
Dean of Graduate School

| | |
|-----------------|--|
| ชื่อวิทยานิพนธ์ | เทคนิควิเคราะห์แบบใหม่โดยใช้ฟิล์มบางและวัสดุนาโน |
| ผู้เขียน | นางสาวศิริลักษณ์ สัตยสมิทสถิต |
| สาขาวิชา | เคมี |
| ปีการศึกษา | 2551 |

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้แบ่งงานวิจัยออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกศึกษาการพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์สารทางไฟฟ้าเคมีโดยใช้ฟิล์มบางและวัสดุนาโน ในส่วนที่สอง ศึกษาการเตรียมเส้นลวดนาโนโดยใช้เทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้า

เทคนิคแรกที่พัฒนา คือ การวิเคราะห์สารอินทรีย์ระเหยง่ายแบบออนไลน์ โดยอาศัยเทคนิคการซึมผ่านและการระเหยเป็นไอ (pervaporation) สำหรับวิเคราะห์เมทานอล เอทานอล โพรพานอล เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (MIBK) และ เมทิลเทอร์เทียริบิวทิล อีเธอร์ (MTBE) ศึกษาอัตราการแพร่และประสิทธิภาพของระบบ ผลการทดลองพบว่าอัตราการแพร่ของเมทิลเทอร์เทียริบิวทิล อีเธอร์ เร็วที่สุด ส่วนอัตราการแพร่ที่ช้าที่สุด คือ เมทานอลและเอทานอล นอกจากนี้ได้นำระบบที่พัฒนาไปใช้กับตัวอย่างจริง คือ ตัวอย่างน้ำเสียและไบโอโซลิด ศึกษาผลของตัวรบกวนและเปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน จากการวิเคราะห์ตัวอย่างจริงไม่พบสารที่วิเคราะห์ทั้งทั้งในตัวอย่างน้ำเสียและไบโอโซลิด

ต่อมาเพื่อเป็นการแก้ปัญหาจากตัวดูดซับทางการค้า จึงได้พัฒนาท่อสำหรับดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่าย ได้แก่ ไคคลอโรมีเทน (DCM) ไคคลอโรอีเทน (DCE) ไตรคลอโรมีเทน (TCM) ไตรคลอโรอีเทน (TCE) เบนซีน (Benzene) โทลูอิน (Toluene) ไซลีน (Xylene) ในตัวอย่างอากาศภายในอาคาร โดยท่อที่พัฒนาสำหรับดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายจะเคลือบด้วยโซล-เจลของโพลีเอทิลีนไกลคอลและโซล-เจลของโพลีเอทิลีนไกลคอลร่วมกับท่อนาโนคาร์บอน (multiwall carbon nanotubes) เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการดูดซับและคายการดูดซับสูงที่สุดจึงศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อสัญญาณการวิเคราะห์ ศึกษาความสามารถในการทำซ้ำได้ ความเสถียร และประสิทธิภาพของระบบ โดยเปรียบเทียบกับคาร์โบแพค บี พบว่าท่อสำหรับดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่พัฒนาขึ้นให้ค่าความไววิเคราะห์สูงกว่าและขีดจำกัดการตรวจวัดที่ต่ำกว่าคาร์โบแพค บี จากนั้นจึงนำท่อที่พัฒนาไปดูดซับสารอินทรีย์ระเหยง่ายในตัวอย่างอากาศภายในอาคารพบโทลูอินและไซลีนในช่วงที่ไม่สามารถตรวจวัดได้จนถึง 3.3 ส่วนในพันล้านส่วนโดยปริมาตร และช่วงที่ไม่สามารถตรวจวัดได้จนถึง 1.1 ส่วน ในพันล้านส่วนโดยปริมาตร ตามลำดับ

ลำดับต่อมาได้ศึกษาการตรวจวัดขั้วปฏิกิริยาระยะ คือ เตตราไซคลิน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางบิสมีส โดยการเตรียมฟิล์มบางบิสมีสบนขั้วกลาสซี คาร์บอนโดยอาศัยการเกาะติดทางไฟฟ้าเคมี นำขั้วไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นไปติดตั้งในระบบไหลผ่านเพื่อใช้ตรวจวัดเตตราไซคลินที่ศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ -1.3 โวลต์ โดยขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางบิสมีสให้ความไววิเคราะห์สูงกว่าขั้วกลาสซี คาร์บอนถึง 4.6 เท่า ให้ช่วงความเป็นเส้นตรง 1.0 ถึง 6.0 มิลลิโมลาร์ และขีดจำกัดการตรวจวัด 1.2 ไมโครโมลาร์ บิสมีสฟิล์มสามารถเตรียมซ้ำได้ดีโดยให้ค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ 4.7% และสามารถใช้ได้ถึง 40 ครั้ง จากนั้นจึงศึกษาตัวอย่างจริง คือ ยาแคปซูลเตตราไซคลิน 250 มิลลิกรัม ผลการวิเคราะห์โดยใช้ขั้วไฟฟ้าฟิล์มบางบิสมีสในระบบไหลผ่านให้ผลอยู่ในช่วง 240-260 มิลลิกรัม ซึ่งสอดคล้องกับฉลากยา นอกจากนี้ยังให้เปอร์เซ็นต์การได้กลับคืน 86-106%

ในการพัฒนาเทคนิคการเตรียมเส้นลวดนาโนอัลลอยด์ ได้อาศัยเทคนิคการเกาะติดทางไฟฟ้าและใช้เมมเบรนเป็นแม่แบบ โดยใช้สารละลายผสมของโลหะโคบอลต์ นิกเกิล และคอปเปอร์ เกาะติดทางไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า -1.4 โวลต์ เพื่อให้ได้เส้นลวดนาโนอัลลอยด์แบบซิงเกิลเชกเมนต์ และสารละลายผสมของเงินและทอง เกาะติดทางไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.2 โวลต์ ในการเตรียมเส้นลวดนาโนอัลลอยด์แบบมัลติเชกเมนต์ นอกจากนี้เส้นลวดนาโนของทองที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นสามารถเตรียมได้จากสารละลายผสมของเงินและทอง เกาะติดทางไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า -0.9 ถึง -1.1 โวลต์ ตามด้วยการกัดองค์ประกอบเงิน จากนั้นจึงละลายแม่แบบเพื่อให้ได้เส้นลวดนาโน ใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ในการตรวจวัดองค์ประกอบโลหะในเส้นลวดนาโนอัลลอยด์แบบซิงเกิลเชกเมนต์ และการสะท้อนกลับของแสงในการตรวจวัดเส้นลวดนาโนอัลลอยด์แบบมัลติเชกเมนต์ จากสัญญาณการตรวจวัดสามารถแปลผลได้เป็นรูปแบบโค้ด เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมตรีแบบกระจายพลังงาน (EDX) ใช้ในการศึกษาปริมาณเงินและทองที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ สำหรับเส้นลวดนาโนอัลลอยด์แบบมัลติเชกเมนต์และเส้นลวดนาโนของทองที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในการศึกษาการกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของรูพรุนที่องค์ประกอบของเงินกับทองต่าง ๆ กัน และลักษณะของเส้นลวดนาโน เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์และการสะท้อนกลับของแสงเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการในการอ่านสัญญาณของเส้นลวดนาโนอัลลอยด์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงลักษณะของเส้นลวดนาโนของทองที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นและวัสดุคอมโพสิต จากหลักการปรับองค์ประกอบและรูปร่างของเส้นลวดนาโนนำไปสู่การสังเคราะห์เส้นลวดนาโนที่มีคุณสมบัติหลากหลายขึ้นอยู่กับองค์ประกอบโลหะและวัสดุคอมโพสิต วัสดุนาโนสามารถนำไปใช้ได้อย่างกว้างขวาง เช่น การตรวจสอบสินค้าและอุปกรณ์นาโน

Thesis Title New Analytical Approach Based on Thin Film and
Nanomaterials
Author Miss Sirilak Sattayasamitsathit
Major Program Chemistry
Academic Year 2008

Abstract

This thesis consists of two parts. For the first part sample preparation and electrochemical detection techniques were developed using thin film layer and nanomaterials. The second part focused on the preparation of nanowires via electrodeposition technique.

The first developed technique was on on-line system for volatile organic compounds (VOCs) based on pervaporation technique for methanol, ethanol, 1-propanol, methyl-isobutyl ketone (MIBK) and tert-butyl methyl ether (MTBE) analysis. The diffusion rate and system performance of each compound was studied. The results show that diffusion rate of MTBE was the highest and the lowest was methanol and ethanol. In addition, this technique was applied for the analysis of environmental sample, *i.e.*, wastewater and biosolids. Matrix effect and the percentage of relative recovery were also investigated. From real sample analysis, none of the studied compounds were detected in the wastewater and biosolids in this area.

The second development aimed to overcome the drawback from commercial adsorbent. Trapping tubes for volatile organic compounds (VOCs), dichloromethane (DCM), 1, 2-dichloroethane (DCE), trichloromethane (TCM), trichloroethene (TCE), benzene (B), toluene (T) and xylene (X) in indoor air were developed using silico-steel tube (1.02 mm I.D. and 1.59 mm O.D.) coated with sol-gel polyethylene glycol (PEG), sol-gel polyethylene glycol mixed with multi-walled carbon nanotubes (PEG/MWCNTs). To achieve the highest adsorption and desorption efficiencies, parameters affecting the response of the system were optimized. The reproducibility, stability and system performance of developed trapping tube were

investigated and compared to Carbopack B. The trapping tubes provided higher sensitivity and lower detection limit than Carbopack B. The developed trapping tubes were applied for the monitoring of VOCs in indoor air and only toluene and xylene were found in the range of N.D.-3.3 ppmv and N.D.-1.1 ppmv, respectively.

For the third project, electrochemical detection of tetracycline was investigated using bismuth thin film electrode (BiFE). A bismuth film was prepared on glassy carbon electrode (GCE) via electrodeposition technique. This modified electrode was set in a flow injection amperometric system for analysis of tetracycline at -1.3 V. It provided higher sensitivity, 4.6 times, than bare GCE. Linear dynamic range was between 1.0 and 6.0 mM with a low detection limit of 1.2 μ M. Good reproducibility of bismuth film preparation was obtained with relative standard deviation 4.7% where one preparation could be used to analyze tetracycline up to 40 times. The BiFE was validated with three different lots of real sample, 250 mg tetracycline capsules, the results showed good agreement *i.e.*, between 240 and 260 mg per capsule. Good relative recoveries were also obtained in the range of 86-106%.

For the development of alloy nanowires preparation, electrodeposition technique with template-assisted was carried out whereas the mixture of metal plating solution was used for single segment alloy nanowires (Co, Ni and Cu mixture, deposition potential -1.4 V) and multi segment alloy nanowires (Ag and Au, alternative deposition potential between -0.5 to -1.2 V) including step-like porous gold nanowires (Ag and Au, changing deposition potential between -0.9 to -1.1 V following etching silver component). Finally, the template was dissolved to obtain free standing nanowires. Composition profile of single-segment alloy nanowire, qualitatively and quantitatively, was detected by X-ray fluorescence (XRF) whereas optical reflectivity was used to qualify the multi-segment alloy nanowires. These can be interpreted for coding pattern. Energy dispersive X-ray fluorescence (EDX) was used to study the amount (% atom) of gold and silver at different deposition potential for multi-segment and porous gold nanowires. Scanning electron microscope (SEM) was used to study the pore distribution, the diameter of porous gold at different composition of gold/silver and the characteristic of all nanowires. XRF and optical reflectance are effective readout techniques of alloy nanowires. SEM illustrated the

step-like porous gold and also the composite materials. These versatile composition- and shape- tailored concept can be extended to nanowires which have diverse properties based on different metals and also composite material. These production can be used for a wide range of application *i.e.*, product tagging and nano-devices.