

คู่มือการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสาร แบบไม่ทำลายตัวอย่าง โดยใช้นวัตกรรมวัสดุนาโนสีเขียว

“การตรวจพิสูจน์หมึกปากกาโดยใช้

Green colloidal SERS

ร่วมกับเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี”

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เขมฤทัย ดามะพัฒน์
และคณะ



ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ
ประจำปีงบประมาณ 2565

คำนำ

โครงการนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะถ่ายทอดเทคโนโลยีการผลิต Green colloidal SERS และการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารแบบไม่ทำลายตัวอย่างโดยใช้ Green colloidal SERS ให้แก่กลุ่มงานตรวจเอกสาร และกลุ่มงานตรวจทางเคมี ฟิสิกส์ ของสำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจ ประกอบด้วยกองพิสูจน์หลักฐานกลาง และศูนย์พิสูจน์หลักฐานทั้ง 10 ศูนย์ ทั่วประเทศไทย รวมถึงถ่ายทอดเทคโนโลยีการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารโดยใช้เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ ให้แก่ผู้ปฏิบัติงานประจำเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ของหน่วยงานภาครัฐ ให้มีองค์ความรู้ในการตรวจพิสูจน์ สามารถสนับสนุนการทำงานของเจ้าหน้าที่สำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจในอนาคตได้ ทั้งนี้นวัตกรรม Green colloidal SERS นอกจากจะใช้สำหรับตรวจพิสูจน์หมึกปากกาได้แล้ว ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านนิติวิทยาศาสตร์ ในการตรวจพิสูจน์วัตถุพยานอื่นๆ ซึ่งพบในปริมาณน้อยมาก (trace compound) บนวัตถุพยานที่ยากจะตรวจพบโดยใช้วิธีการอื่น เช่น การตรวจสารระเบิดที่พบบนสะเก็ดระเบิด การตรวจสารเสพติดในปัสสาวะ และการตรวจสารพิษหรือยาฆ่าแมลง ในอาหาร ซึ่งการถ่ายทอดองค์ความรู้ให้แก่กลุ่มเป้าหมายในครั้งนี้นอกจากจะเป็นประโยชน์เชิงความมั่นคงแล้ว ยังช่วยลดการพึ่งพาเทคโนโลยีชั้นสูง เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ จากต่างประเทศ และลดการนำเข้าสารเคมีสำเร็จรูป เป็นการสร้างความเข้มแข็งทางการวิจัย สามารถนำนวัตกรรมที่พัฒนาขึ้นภายในประเทศมาใช้ประโยชน์เพื่อสังคมไทย และเป็นการเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขัน พร้อมทั้งยกระดับการพึ่งพาตนเองในระดับประเทศ

คณะผู้จัดทำ

กันยายน พ.ศ. 2565

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้ดำเนินโครงการขอขอบคุณสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่เล็งเห็นถึงความสำคัญและความสำเร็จที่ผ่านมาของนวัตกรรม Green colloidal SERS และให้การสนับสนุนงบประมาณในการจัดการความรู้การวิจัยและถ่ายทอดเพื่อการใช้ประโยชน์สู่กลุ่มเป้าหมาย ภายใต้โครงการ เรื่อง “การถ่ายทอดเทคโนโลยีการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารแบบไม่ทำลายตัวอย่างโดยใช้วัสดุนาโนสีเขียวแก่นักนิติวิทยาศาสตร์” ซึ่งได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2565 นอกจากนี้คณะผู้ดำเนินโครงการขอขอบคุณสำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจ สำนักงานตำรวจแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และมหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้การสนับสนุนเป็นอย่างดีมาโดยตลอด ทั้งด้านเครื่องมือสถานที่ และบุคลากร ในการที่จะช่วยกันส่งเสริมให้นวัตกรรมไทยสามารถขยายผลไปสู่กลุ่มเป้าหมายและเกิดประโยชน์แก่สังคมไทยอย่างแท้จริง

คณะผู้จัดทำ

กันยายน พ.ศ. 2565

สารบัญ

	หน้า
คำนำ	ก
กิตติกรรมประกาศ	ข
สารบัญ	ค
สารบัญรูป	จ
เรื่อง	
ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
หลักการพื้นฐานในการตรวจพิสูจน์หมึกปากกา โดยใช้นวัตกรรมวัสดุนาโนสีเขียว	8
การกระเจิงแบบรามาน	8
หลักการพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน	12
วิธีการสังเคราะห์และการใช้งานวัสดุนาโนสีเขียว	15
ขั้นตอนการสังเคราะห์ Green colloidal SERS	15
ขั้นตอนการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วย Green colloidal SERS	17

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
ฐานข้อมูลรามานสเปกตรัมของหมึกปากกา ที่พบในประเทศไทย	18
<i>กลุ่มปากกา water-gel based ink</i>	18
รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 1	18
รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 2	19
รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 3	20
<i>กลุ่มปากกา oil based ink</i>	21
รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 1	21
รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 2	22
คณะผู้ดำเนินโครงการ	28

สารบัญรูป

เรื่อง	หน้า
1. ตัวอย่างการปลอมแปลงเอกสารโดยการต่อเติมตัวเลขด้วยหมึกปากกาและปัญหาที่พบ	3
2. ตัวอย่างสัญญาณรามานของหมึกปากกา BIC รุ่น BU3 + X-Fine	5
3. การกระเจิงของแสงแบบเรย์ลีและแบบรามาน	9
4. ตัวอย่างรามานสเปกตรัมของเม็ดสีของหมึกปากกา สีน้ำเงินที่มีชื่อว่า Pigment Blue 15 หรือ Phthalocyanine blue	10
5. การเกิดโพลาริเซชัน	11
6. ปรากฏการณ์ localized surface plasmon resonance หรือ LSPR	13
7. ช่วงความยาวคลื่นแสงที่อนุภาคนาโนโลหะเงิน ทอง และทองแดงดูดกลืน	13
8. รามานสเปกตรัมของปากกา BIC รุ่น BU3 + X-Fine พบว่าความเข้มของสัญญาณรามานสูงขึ้นเมื่อใช้เทคนิค SERS	14
9. การเตรียมสารสำหรับสังเคราะห์ Green colloidal SERS	15
10. ขั้นตอนการสังเคราะห์ Green colloidal SERS	16
11. ขั้นตอนการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วย Green colloidal SERS	17



ที่มา

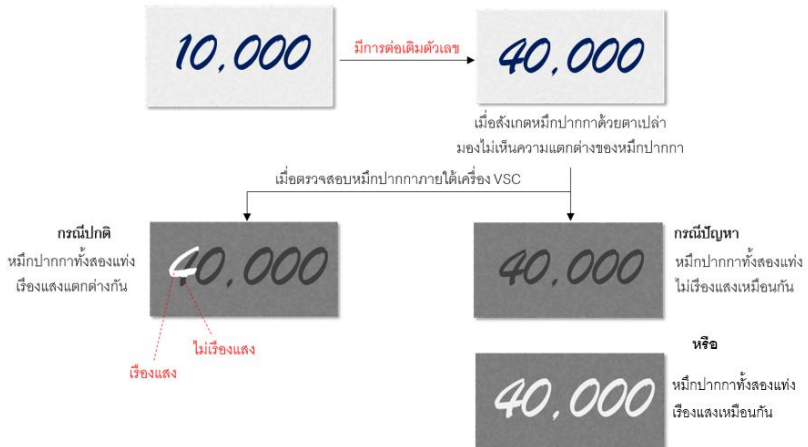
และความสำคัญของปัญหา

เอกสารที่ถูกปลอมแปลง จากแหล่งต้องสงสัยเป็นหลักฐานชิ้นสำคัญที่มีความเกี่ยวข้องกับหลายคดีความ เช่น คดีปลอมแปลงเอกสารสิทธิ เอกสารราชการ เอกสารแสดงถึงฐานะบุคคล เงินตรา และดวงตราแผ่นดิน จากรายงานสถิติคดีศาลยุติธรรมทั่วราชอาณาจักร ประจำปี พ.ศ. 2558 โดยกลุ่มระบบข้อมูลและสถิติ สำนักแผนงานและงบประมาณ สำนักงานศาลยุติธรรม พบว่าคดีอาญาที่เกี่ยวข้องกับความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ 1) การปลอมแปลงเงินตรา 2) การปลอมแปลงดวงตรา แสตมป์ และตั๋ว และ 3) การปลอมแปลงเอกสาร ซึ่งความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงเอกสารมีมากที่สุดถึง 95% ของความผิดเกี่ยวกับการปลอมแปลงในคดีอาญาทั้งหมด และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในทุกปี ทั้งนี้ในการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารของกลุ่มงานตรวจเอกสาร กองพิสูจน์หลักฐานกลาง สำนักงานตำรวจแห่งชาติ และสถาบันนิติวิทยาศาสตร์ กระทรวงยุติธรรม แบ่งออกได้เป็น 10 ประเภท โดยส่วนใหญ่ผู้ตรวจพิสูจน์จะอาศัยประสบการณ์และความชำนาญ ในตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงประเภทต่างๆ ด้วยตาเปล่าผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบสเตอริโอ (stereo microscope) หรือใช้เครื่องตรวจเอกสาร (video spectral comparator หรือ VSC) แต่สำหรับประเภทที่เป็นการตรวจหาการต่อเติมและเขียนแทรก และการตรวจโดยการเปรียบเทียบชนิดของหมึกและชนิดของเอกสาร เป็นกรณีที่ถูกพบมากที่สุด เช่น การปลอมแปลงเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการเงินของธนาคาร โฉนดที่ดิน หนังสือเดินทาง และหนังสือพินัยกรรม โดยเกี่ยวข้องกับการต่อเติม แก้ไข และ/หรือเปลี่ยนแปลงเอกสารด้วยหมึกและชนิดของเอกสาร การ

ตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารในลักษณะนี้จึงจำเป็นต้องทำการตรวจโดยการเปรียบเทียบชนิดของหมึกพิมพ์หรือหมึกปากกา

หมึกปากกา เป็นของเหลวที่มีองค์ประกอบหลักอยู่ 4 ส่วน ได้แก่ 1) สารตัวนำ (vehicle) หรือตัวทำละลาย (solvent) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีอยู่ในหมึกปากกาประมาณ 50 % ของส่วนประกอบทั้งหมด ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายสารสี 2) สารสี (colorant) แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ผงสี (pigment) ที่เป็นทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ และสีย้อม (dye) ที่มีเพียงสารประกอบอินทรีย์เท่านั้น โดยในหมึกปากกาจะประกอบด้วยสารสีประมาณ 25% ของส่วนประกอบทั้งหมด 3) เรซิน (resin) ใช้เติมเข้าในน้ำหมึกเพื่อปรับความหนืดของน้ำหมึก โดยในหมึกปากกาจะมีเรซินอยู่ประมาณ 20% ของส่วนประกอบทั้งหมด และ 4) สารเติมแต่ง (additive) ที่เติมลงในน้ำหมึกเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำหมึกให้เหมาะกับการใช้งานแต่ละประเภท เช่น สารเร่งแห้ง หรือสารป้องกันการจับตัวเป็นก้อนของสารสี โดยในหมึกปากกาจะประกอบด้วยสารเติมแต่งประมาณ 5% ของส่วนประกอบทั้งหมด ซึ่งหมึกปากกาแต่ละประเภทและหมึกปากกาที่มีเครื่องหมายการค้าแตกต่างกันก็จะมีองค์ประกอบในน้ำหมึกที่แตกต่างกันไป ดังนั้นในปัจจุบันหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับงานตรวจพิสูจน์เอกสารจึงนิยมใช้เครื่อง VSC ที่อาศัยหลักการดูกลืนแสงและการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่แตกต่างกันขององค์ประกอบในหมึกปากกาแต่ละชนิดในการตรวจพิสูจน์เปรียบเทียบชนิดของหมึก อย่างไรก็ตามเครื่อง VSC ทำได้เพียงแค่แสดงให้เห็นความแตกต่างในการตอบสนองต่อแสงระหว่างหมึกปากกาที่ถูกนำมาเปรียบเทียบกับเท่านั้น ไม่สามารถให้ข้อมูลองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาได้ นอกจากนั้นหากมีหมึกปากกาต่างชนิดกันแต่ไม่เรืองแสงเหมือนกันหรือเรืองแสงเหมือนกัน (*ดังแสดงในรูปที่ 1*) ก็ไม่สามารถตรวจเปรียบเทียบชนิดของหมึกปากกาโดยใช้เครื่อง VSC ได้ ทำให้ความน่าเชื่อถือในการวิเคราะห์พยาน

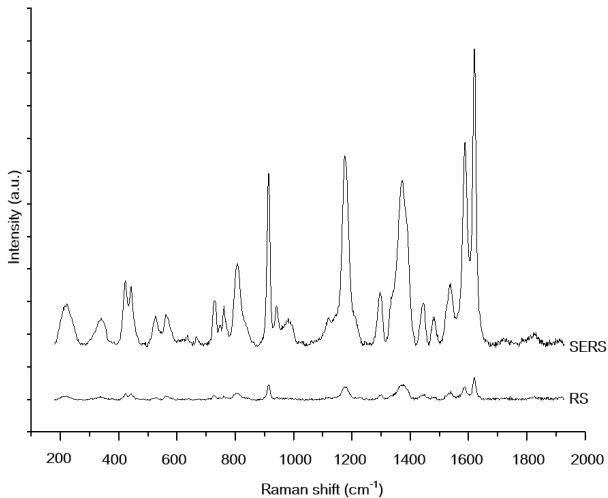
เอกสารไม่เพียงพอสอดคล้องการตัดสินคดี จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้เทคนิคอื่นเข้ามาช่วยในการตรวจพิสูจน์เพื่อให้ทราบแหล่งที่มาของเอกสารต้องสงสัย (questioned document)



รูปที่ 1 ตัวอย่างการปลอมแปลงเอกสารโดยการต่อเติมตัวเลขด้วยหมึกปากกาและปัญหาที่พบ

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy หรือ RS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถตรวจวัดเอกลักษณ์ของสารตัวอย่างได้ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยตัวอย่างอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊สก็ได้ จึงได้มีการนำเทคนิค RS มาประยุกต์ใช้สำหรับตรวจพิสูจน์หมึกปากกานเอกสารได้โดยตรง (ไม่ต้องทำลายตัวอย่าง) และให้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาได้ โดยอาศัยหลักการการกระเจิงแสงจากหมู่ฟังก์ชันของพันธะทางเคมีขององค์ประกอบหมึกปากกา *กล่าวคือ* เมื่อแสงเอกรงค์ (monochromatic light) เคลื่อนที่ผ่านโมเลกุลในสารตัวอย่าง พลังงานของแสงประมาณ 10^{-9} ส่วน จะทำให้โฟตอนเกิดการชนกับโมเลกุลแบบ

ไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) ส่งผลให้โมเลกุลได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลง เท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และเกิดการกระเจิงแสงที่มีความถี่ต่างๆ เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ซึ่งความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมาจะเปลี่ยนแปลงไปจากความถี่ของแสงที่ใช้ในการกระตุ้น (frequency shift หรือ Raman shift) โดยแต่ละโมเลกุลจะดูดกลืนพลังงานเพื่อใช้ในการสั่นหรือบิดงอของพันธะเคมีแตกต่างกันเป็นไปตามลักษณะเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ส่งผลให้ได้ค่า Raman shift ที่แตกต่างกัน นำไปสู่การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่างได้ อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิค RS สำหรับตรวจพิสูจน์หมึกปากกาก็ยังมีข้อเสียอยู่ คือ มีความไวต่ำเนื่องจากโดยธรรมชาติจะพบการกระเจิงแบบรามานน้อย สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์จากหมึกปากกาหรือกระดาษรบกวนสัญญาณ รามานขององค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกาที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ และประเด็นสำคัญ คือ องค์ประกอบของหมึกปากกาที่พบบนเอกสารมีอยู่ในปริมาณน้อย (trace compound) ทำให้ไม่สามารถตรวจพบสัญญาณรามานหรือหากตรวจพบได้ก็อาจมีสัญญาณที่ต่ำมาก ดังนั้นการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (surface-enhanced Raman scattering หรือ SERS) ด้วยการนำพื้นผิวของอนุภาคนาโนโลหะเข้ามาช่วยในการขยายสัญญาณรามานและลดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ จึงได้รับการคิดค้นและพัฒนาขึ้น ซึ่งเทคนิค SERS เป็นการเพิ่มภาคตัดขวางของการกระเจิงแบบรามานโดยอาศัยการขยายสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่เป็นผลจากอิเล็คตรอนที่พื้นผิวของอนุภาคนาโนของโลหะ (localized surface plasmon) ในบริเวณใกล้เคียงกับโมเลกุลของสารตัวอย่าง ทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ไปทำอันตรกิริยากับพันธะเคมีของสารตัวอย่างมีปริมาณสูงขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่กระเจิงออกจากโมเลกุลให้มีความถี่สูงขึ้นตามไปด้วย จึงสามารถสังเกตเห็นสัญญาณรามานได้อย่างชัดเจน *ดังแสดงในรูปที่ 2*



รูปที่ 2 ตัวอย่างสัญญาณรามานของหมึกปากกา BIC รุ่น BU3 + X-Fine พบว่าความเข้มของสัญญาณรามานสูงขึ้นเมื่อใช้เทคนิค SERS ทำให้ปรากฏสเปกตรัมรามานของหมึกปากกาครบทุกตำแหน่ง สามารถบอกโครงสร้างทางเคมีขององค์ประกอบในน้ำหมึกปากกาได้

ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ คณะผู้วิจัยได้คิดค้นและผลิต “นวัตกรรมวัสดุนาโนสีเขียว (Green colloidal SERS)” ขึ้นเองได้อย่างง่ายและรวดเร็วด้วยเครื่องมือโครเวฟ โดยใช้เวลาในการเตรียมเพียงแค่ 3 นาที และใช้วัสดุจากธรรมชาติที่มีภายในประเทศไทย มีอายุการใช้งานสารนานกว่า 6 เดือน สามารถนำนวัตกรรม “Green colloidal SERS” ไปหยดลงบนหมึกปากกาบนวัตถุพยานประเภทเอกสาร ณ ตำแหน่งต้องสงสัยได้โดยตรง โดยไม่ทำลายหมึก (ตัวอักษรที่อ่านได้ยังคงลักษณะเดิม) และไม่จำเป็นต้องทำลายสภาพเอกสารเพื่อสกัดหมึกออกมาตรวจวัด สามารถขยายสัญญาณรามานได้มากกว่า 10 เท่าของสัญญาณรบกวน จนได้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกา สามารถนำข้อมูลไปใช้ในการจำแนกโมเลกุลองค์ประกอบ สี

ของหมึกปากกา และประเภทของตัวทำละลายซึ่งจะบ่งบอกถึงชนิดของหัวปากกา เช่น ปากกาลูกลื่น ปากกาหมึกซึม และปากกาโรลเลอร์บอล ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกันเพื่อชี้ให้เห็นว่าเอกสารต้องสงสัยนั้นถูกปลอมแปลงหรือไม่ ซึ่งผลงานวิจัยและนวัตกรรมนี้ได้รับรางวัลประกาศเกียรติคุณ สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช รางวัลผลงานประดิษฐ์คิดค้น รางวัลการวิจัยแห่งชาติ ประจำปีงบประมาณ 2564 จากสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

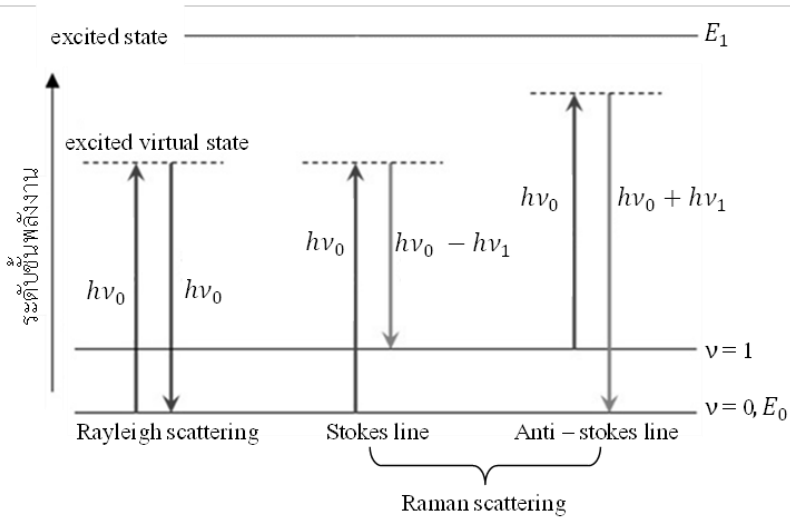
ดังนั้นโครงการวิจัยนี้ “คณะผู้วิจัยจึงมีวัตถุประสงค์ที่จะถ่ายทอดเทคโนโลยีการผลิต Green colloidal SERS และการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารแบบไม่ทำลายตัวอย่างโดยใช้ Green colloidal SERS แก่กลุ่มงานตรวจเอกสาร และกลุ่มงานตรวจทางเคมี ฟิสิกส์ ของสำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจ” ประกอบด้วยกองพิสูจน์หลักฐานกลาง และศูนย์พิสูจน์หลักฐานทั้ง 10 ศูนย์ ทั่วประเทศไทย รวมถึงถ่ายทอดเทคโนโลยีการตรวจพิสูจน์การปลอมแปลงเอกสารโดยใช้เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ ให้แก่ผู้ปฏิบัติงานประจำเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ของหน่วยงานภาครัฐที่กระจายอยู่ตามภูมิภาคต่างๆ ให้มีองค์ความรู้ในการตรวจพิสูจน์ สามารถสนับสนุนการทำงานของเจ้าหน้าที่สำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจได้ในอนาคต นอกจากนั้นนวัตกรรม “Green colloidal SERS” นี้ ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านนิติวิทยาศาสตร์ในการตรวจพิสูจน์วัตถุพยานอื่นๆ ซึ่งพบในปริมาณน้อยมาก (trace compound) บนวัตถุพยานที่ยากจะตรวจพบโดยใช้วิธีการอื่นหรือโดยใช้เทคนิคการกระเจิงแบบรามานปกติ เช่น การตรวจสอบสารระเบิดที่พบบนสะเก็ดระเบิด การตรวจสอบสารเสพติดในปัสสาวะ และการตรวจสอบสารพิษหรือยาฆ่าแมลงในอาหาร โดยนำ “Green colloidal SERS” ไปผสมในสารตัวอย่าง (วัตถุพยาน) ที่เป็นของเหลว หรือหยดบนพื้นผิววัตถุพยานที่เป็นของแข็ง แล้วจึงนำไปตรวจหาสัญญาณรามานโดยใช้เทคนิค SERS เพื่อตรวจสอบประกอบทางเคมีของ

สารระเบิด สารเสพติด สารพิษ หรือยาฆ่าแมลง จะได้ทราบชื่อ ชนิด และประเภทของสารนั้นๆ ซึ่งการถ่ายทอดองค์ความรู้ให้แก่กลุ่มเป้าหมายในครั้งนี้นอกจากจะเป็นประโยชน์เชิงความมั่นคงแล้ว ยังช่วยลดการพึ่งพาเทคโนโลยีขั้นสูง เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่างๆ จากต่างประเทศ และลดการนำเข้าสารเคมีสำเร็จรูป เป็นการสร้างความเข้มแข็งทางการวิจัย สามารถนำนวัตกรรมที่พัฒนาขึ้นภายในประเทศมาใช้ประโยชน์เพื่อสังคมไทย และเป็นการเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขัน พร้อมทั้งยกระดับการพึ่งพาตนเองในระดับประเทศ

หลักการพื้นฐาน ของการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วย *Green colloidal SERS*

การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering)

เมื่อคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว (ν_0) และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นหรืออินฟราเรดย่านใกล้มาชนกับโมเลกุลในพาราควอต ทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้นจากสถานะพื้น (ground state หรือ E_0) ไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (excited virtual state) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ระหว่างสถานะพื้นและสถานะเร้า (excited state หรือ E_1) โดยระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้าจะขึ้นกับพลังงานของแสงเลเซอร์และพลังงานของโมเลกุล โฟตอน collision) ทำให้เกิดการกระเจิงแสงที่มีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงเลเซอร์ออกมาเรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ในขณะที่โฟตอนของแสงเลเซอร์อีกประมาณ 10^9 ส่วน จะชนกับโมเลกุลแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) โมเลกุลจะได้รับหรือสูญเสียพลังงานเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน พลังงานส่วนที่เหลือจากการดูดกลืนจะกระเจิงออกมาด้วยความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไปเรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน ความถี่ที่เป็นผลต่างระหว่างความถี่ของพลังงานส่วนที่กระเจิงออกากับพลังงานของสนามไฟฟ้าเริ่มต้นที่ตกกระทบ สามารถเขียนแสดงในรูปเลขคลื่นของพลังงานเรียกว่า Raman shift มีหน่วยเป็น Δcm^{-1} โดยการกระเจิงแบบรามานเกิดขึ้นได้ 2 รูปแบบ *ดังแสดงในรูปที่ 3* มีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 3 การกระเจิงของแสงแบบเรย์ลีและแบบรามาน

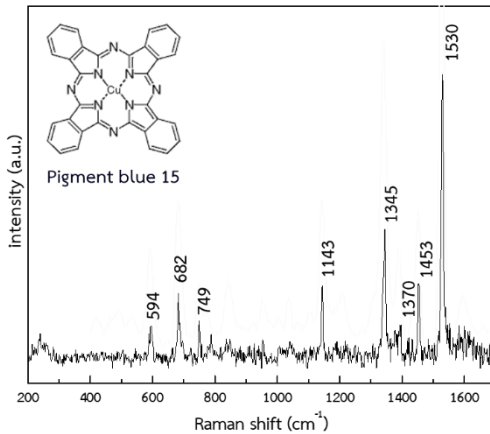
1) **เส้นสโตกส์ (stoke line)** เป็นเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโฟตอนของแสงเลเซอร์กับโมเลกุลของหมึกปากกาที่อยู่ในสถานะพื้นของระดับพลังงานการสั่น ($v = 0$) โฟตอนจะสูญเสียพลังงานส่วนหนึ่งให้กับโมเลกุล ส่งผลให้โฟตอนที่กระเจิงออกมามีพลังงานลดลง ส่วนโมเลกุลที่ได้รับพลังงานจากโฟตอนจะขึ้นอยู่ในสถานะกึ่งเร้าและกลับลงสู่ระดับพลังงาน E_0 กำหนดให้พลังงานเส้นสโตกส์ คือ E_{ST} ดังแสดงในสมการที่ (1)

$$E_{ST} = \Delta E = hv_0 - hv_1 \quad (1)$$

2) **เส้นแอนติสโตกส์ (anti - stoke line)** เป็นเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่มากกว่าความถี่ของแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนกันระหว่างโฟตอนของแสงเลเซอร์กับโมเลกุลของหมึกปากกาที่อยู่ในสถานะพื้นของระดับพลังงานของการสั่น ($v = 1$) โฟตอนจะได้รับพลังงานส่วนหนึ่งจากโมเลกุล ส่งผลให้โฟตอนที่กระเจิงออกมามีพลังงานเพิ่มขึ้น

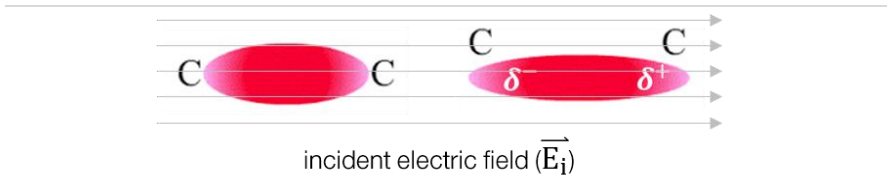
ส่วนโมเลกุลที่สูญเสียพลังงานจะกลับสู่สถานะพื้นที่ระดับพลังงาน E_0 กำหนดให้พลังงานเส้นแอนติสโตกส์ คือ E_{AST} ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$E_{AST} = \Delta E = hv_0 + hv_1 \quad (2)$$



รูปที่ 4 ตัวอย่างรามานสเปกตรัมของเม็ดสีของหมึกปากกาสีน้ำเงินที่มีชื่อว่า Pigment Blue 15 หรือ Phthalocyanine blue

จากหลักการกระเจิงแสงแบบรามานที่กล่าวมาข้างต้นนี้ จะได้รามานสเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Raman shift กับค่าความเข้ม (intensity) ของการกระเจิงแบบรามาน โดยที่แต่ละตำแหน่งของ Raman shift คือ ความถี่ที่เป็นผลต่างระหว่างความถี่ของพลังงานส่วนที่กระเจิงออกมากับพลังงานของสนามไฟฟ้าเริ่มต้นที่ตกกระทบโมเลกุล โดยเขียนแสดงในรูปเลขคลื่นของพลังงาน ส่วน intensity บ่งบอกถึงปริมาณของโมเลกุลนั้นๆ ในหมึกปากกา จึงสามารถบอกได้ว่าตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์มีโมเลกุลใดเป็นองค์ประกอบบ้าง และมีมากน้อยเพียงใด **รูปที่ 4** แสดงตัวอย่างรามานสเปกตรัมที่ปรากฏตำแหน่ง Raman shift ที่ 594, 682, 749, 1143, 1345, 1370, 1453 และ 1530 cm^{-1} ตรงกับโมเลกุลของ $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$ ซึ่งเป็นเม็ดสีของหมึกปากกาสีน้ำเงินที่มีชื่อว่า Pigment Blue 15 หรือ Phthalocyanine blue



รูปที่ 5 การเกิดโพลาริเซชัน

นอกจากนี้กลไกของการเกิดการกระเจิงแบบรามาน ยังสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเกิดขั้ว (polarizability) ของโมเลกุลในพาราควอด เมื่อกลุ่มหมอกอเล็กตรอนรอบๆ พันธะเคมีในโมเลกุลเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) เนื่องจากสนามไฟฟ้าจากคลื่นแสงเลเซอร์เหนี่ยวนำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว (induced electric dipole moment) นิวคลีไอซึ่งมีประจุบวกจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วลบของสนามไฟฟ้า ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วบวก *ดังแสดงในรูปที่ 5* จากนั้นสภาพขั้วจะหายไปเมื่อโมเลกุลมีการคายพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแสง ซึ่งความเข้มของการกระเจิงแสงขึ้นอยู่กับการบิดเบี้ยวของพันธะเคมีของโมเลกุลให้เปลี่ยนแปลงไปจากตำแหน่งสมดุล โดยการบิดเบี้ยวเกิดได้หลายรูปแบบ เช่น การสั่น การยืดหด และการบิด เป็นต้น อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลง polarizability ของพันธะเคมีที่ทำให้เกิดค่า Raman shift ได้นั้น จะเกิดกับโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรเท่านั้น โมเลกุลที่มีการสั่นแบบไม่สมมาตรจะไม่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลง polarizability ได้ และสามารถสรุปได้ว่า polarizability ของพันธะเคมีในโมเลกุลมีผลต่อการกระเจิงแสงและทำให้เกิด Raman shift ซึ่งแปรผันตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า ดังแสดงในสมการที่ (3)

$$\mu = \alpha E \quad (3)$$

เมื่อ μ คือ โมเมนต์ขั้วคู่

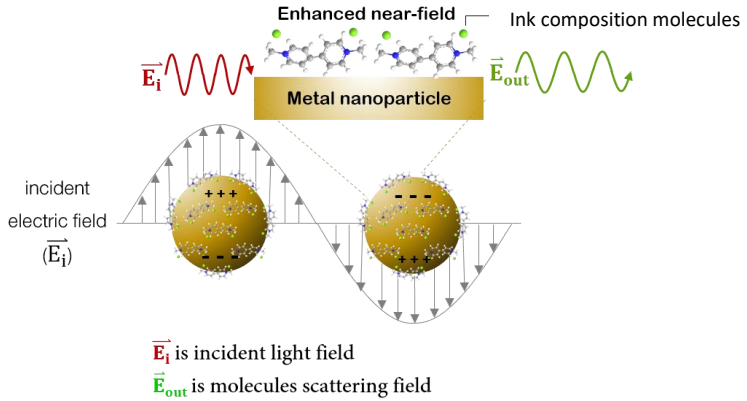
E คือ ความเข้มของสนามไฟฟ้า

α คือ polarizability ของพันธะเคมี

อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของหมึกปากกานกระดาศมักมีปริมาณต่ำ ทำให้เกิดการกระเจิงแบบรามานจากโมเลกุลได้น้อยเช่นกัน นอกจากนี้ยังให้สัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เข้ามารบกวนสัญญาณรามานขององค์ประกอบทางเคมีหลักที่ต้องการตรวจวิเคราะห์ ส่งผลให้การตรวจวัดสัญญาณรามานเกิดปัญหาในการวัดค่าทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ

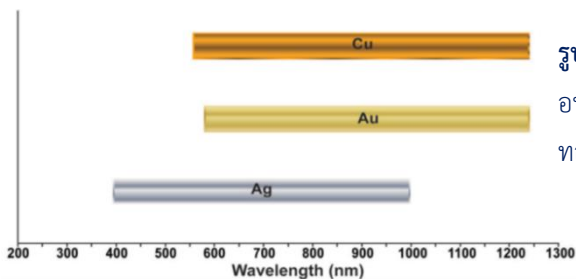
หลักการพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (Raman scattering)

การขยายสัญญาณรามานด้วยเทคนิคพื้นผิวขยายสัญญาณรามาน (surface-enhanced Raman scattering หรือ SERS) โดยการเติมพื้นผิวนาโนโลหะให้กับสารตัวอย่างแล้วอาศัยปรากฏการณ์ localized surface plasmon resonance หรือ LSPR ซึ่งเป็นการสั่นของอนุภาคนาโนโลหะด้วยความถี่ที่สอดคล้องกันระหว่างความถี่ของสนามไฟฟ้าที่มาตกกระทบและสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของอนุภาคนาโนโลหะเนื่องจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอิเล็กตรอนที่พื้นผิว (localized surface plasmon) ตามทิศทางการเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้าที่มาตกกระทบ ทำให้เกิดสนามไฟฟ้า (E) ความเข้มสูงขึ้นบริเวณผิวของอนุภาคนาโนโลหะ ซึ่งเมื่อความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ไปทำอันตรกิริยากับพันธะเคมีของสารกำจัดวัชพืชที่มีความเข้มสูงขึ้นไปจะส่งผลต่อความเข้มของสนามไฟฟ้าที่กระเจิงออกจากโมเลกุลให้มีค่าสูงขึ้นไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 6



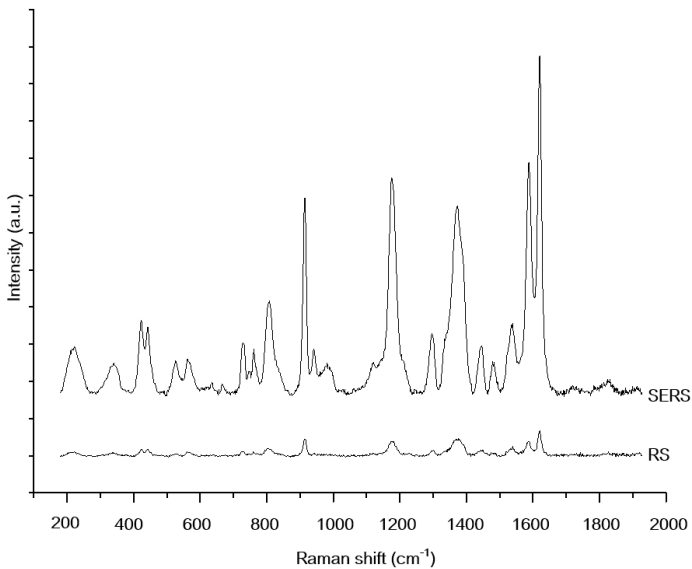
รูปที่ 6 ปรากฏการณ์ localized surface plasmon resonance หรือ LSPR

จากการศึกษาพบว่าชนิดของอนุภาคนาโนโลหะที่นิยมนำมาใช้เป็น SERS สำหรับตรวจวัดสารกำจัดวัชพืชมากที่สุดคือ เงิน (silver หรือ Ag) เนื่องจากอนุภาคนาโนโลหะเงินจะดูดกลืนแสงในช่วง 400 – 1000 nm ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าทองและทองแดงที่ดูดกลืนแสงในช่วง 600 - 1250 nm ทำให้เมื่อมีสนามไฟฟ้าเข้ามาทำอันตรกิริยากับอนุภาคนาโนเงินจะเกิดการกระเจิงแสงที่มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงกว่าดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ช่วงความยาวคลื่นแสงที่อนุภาคนาโนโลหะเงิน ทอง และทองแดงดูดกลืน

ในกรณีความเข้มข้นของโมเลกุลของหมึกปากกานบนกระดาษมีปริมาณต่ำมากๆ ทำให้เกิดการกระเจิงแบบรามานจากโมเลกุลได้น้อย ทำให้การใช้เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีธรรมดาในการตรวจวัดจะไม่พบสัญญาณของโมเลกุลองค์ประกอบทางเคมีในรามานสเปกตรัม*ดังแสดงในรูปที่ 8* เมื่อแก้ไขปัญหาโดยการเติมอนุภาคนาโนโลหะให้กับสารตัวอย่างจะทำให้ได้รามานสเปกตรัมแสดงโมเลกุลองค์ประกอบทางเคมีของหมึกปากกา



รูปที่ 8 รามานสเปกตรัมของปากกา BIC รุ่น BU3 + X-Fine พบว่าความเข้มข้นของสัญญาณรามานสูงขึ้นเมื่อใช้เทคนิค SERS

วิธีการสังเคราะห์ และการใช้งาน

Green colloidal SERS

ขั้นตอนการสังเคราะห์ Green colloidal SERS

สารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ Green colloidal SERS ประกอบด้วย สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate หรือ AgNO_3) สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้น สารจากธรรมชาติสำหรับใช้เป็นตัวรีดิวซ์ (natural reducing agent) และสารละลาย สำหรับควบคุมขนาด จำนวน และการเกาะกลุ่มกันของ AgNPs (additive solution) เพื่อให้เกิด hot spots ให้ Green colloidal SERS มีขนาดและจำนวนอนุภาคของ AgNPs เหมาะสำหรับการนำไปใช้ตรวจพิสูจน์หมีกปากกาด้วยเทคนิค SERS ซึ่งมี ขั้นตอนการสังเคราะห์ Green colloidal SERS ดังต่อไปนี้

ผสมสารละลาย AgNO_3 กับ natural reducing agent ในอัตราส่วน 1:2 โดยใช้เครื่องกวนสารละลาย (magnetic stirrer) จากนั้นเติม additive solution ลง ไป แล้วนำสารผสมมาเร่งปฏิกิริยาในเครื่องไมโครเวฟ 800 W เป็นเวลา 3 นาที สีของ สารละลายจะเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีเหลือง



AgNO_3

0.017 g in 100 ml DI
1 mM



$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

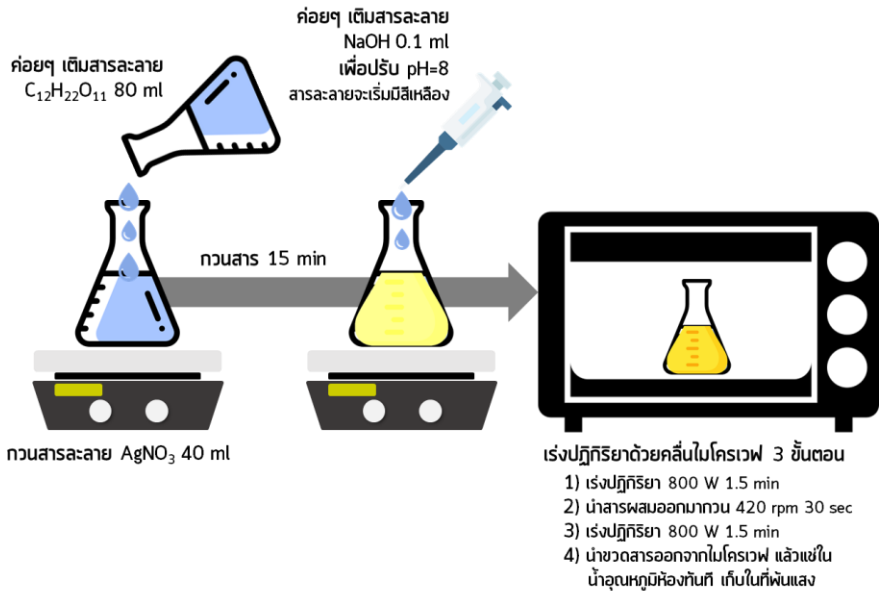
3.603 g in 100 ml DI
0.1 M



NaOH

0.4 g in 100 ml DI
0.1 M

รูปที่ 9 การเตรียมสารสำหรับสังเคราะห์ Green colloidal SERS



รูปที่ 10 ขั้นตอนการสังเคราะห์ Green colloidal SERS

ขั้นตอนการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วย Green colloidal SERS

หยด Green colloidal SERS 2 μ l
ลงบนตำแหน่งหมึกปากกาต้องสงสัย



การตั้งค่า

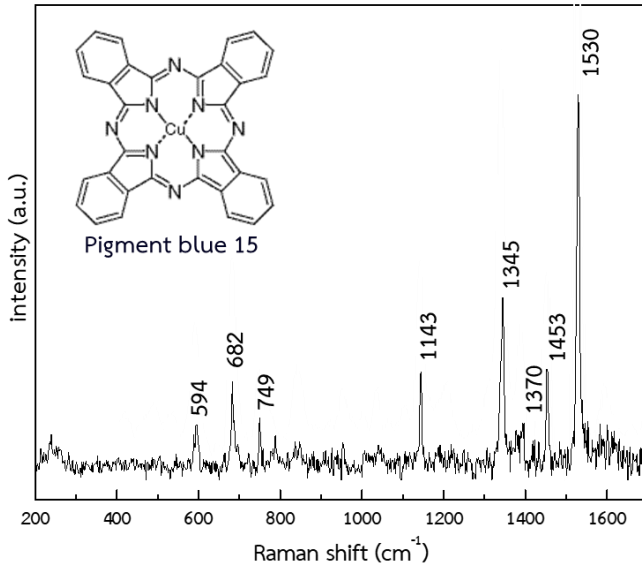
เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

- 1) ความยาวคลื่นเลเซอร์ 532 nm
- 2) กำลังขยาย 5-10 เท่า

รูปที่ 11 ขั้นตอนการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วย Green colloidal SERS

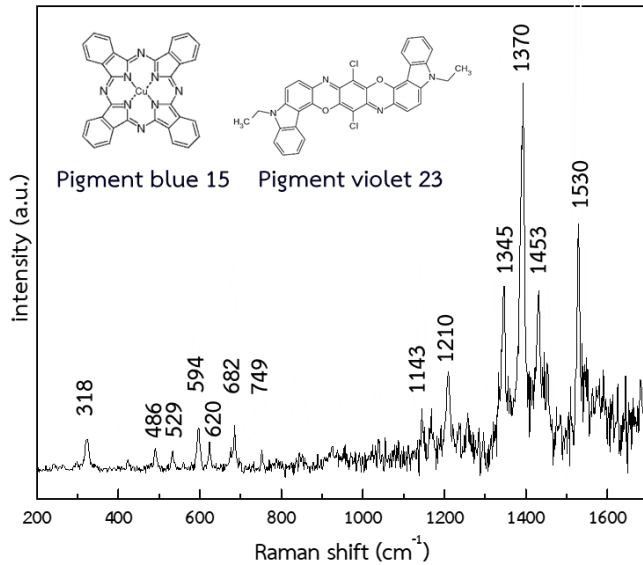
ฐานข้อมูลรามานสเปกตรัมของหมึกปากกา ที่พบในประเทศไทย

กลุ่มปากกา water-gel based ink รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 1



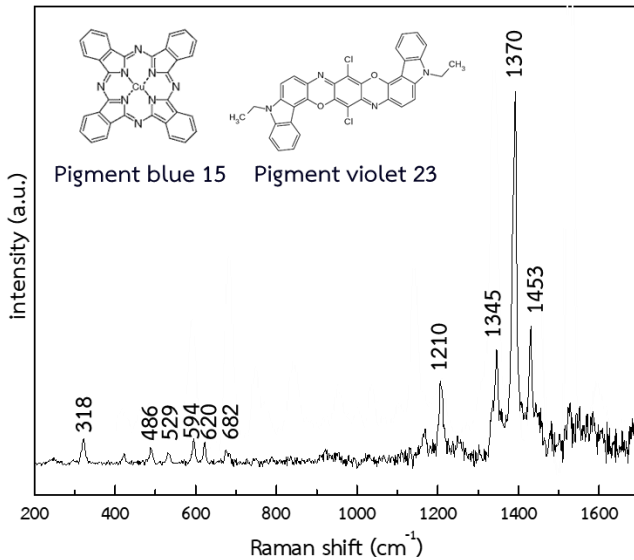
รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 1 ปรากฏสัญญาณ ณ ตำแหน่ง Raman shift 594, 682, 749, 1143, 1345, 1370, 1453 และ 1530 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Circuit Foil [Ref : J60884/S00175] หรือ copper phthalocyanine ที่บ่อยครั้งจะถูกพบเป็นสารให้สีในหมึกปากกาสีน้ำเงิน นอกจากนี้ Raman shift ที่ตำแหน่ง 1370 cm^{-1} ยังตรงกับตำแหน่งของรามานสเปกตรัมของเซลลูโลสของกระดาษ

รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 2



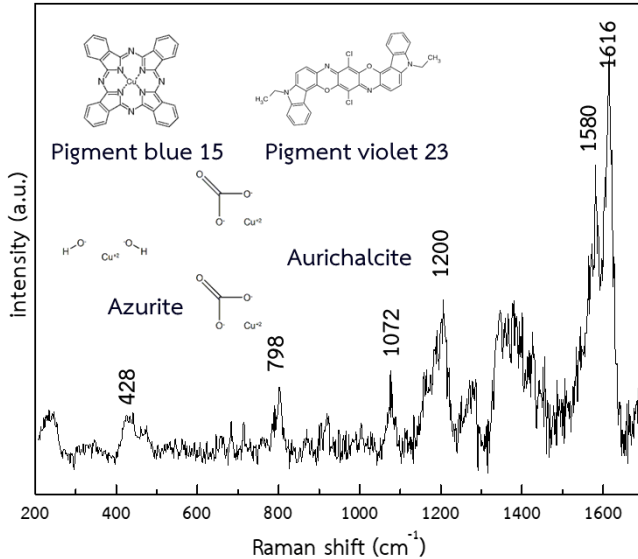
รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 2 จะปรากฏสัญญาณรามานตำแหน่งเดียวกับกลุ่มที่ 1 (เส้นสีแดง) ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Circuit Foil และปรากฏรามานสเปกตรัม ณ ตำแหน่ง Raman shift 318, 486, 529, 620 และ 1210 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Chrysenamine [Ref : J12129/RDM7683] และ Quinolylamine [Ref : J04841/RDM81116] ที่มักถูกพบเป็นสารให้สีในหมึกปากกาสีน้ำเงิน

รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 3



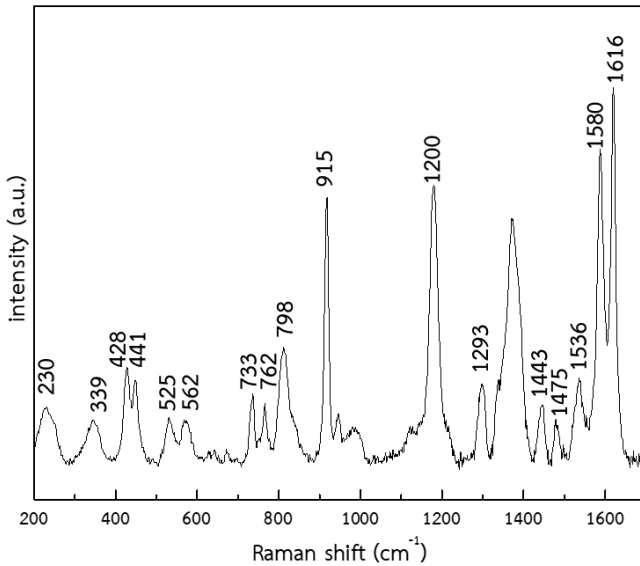
รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 3 จะปรากฏรามานสเปกตรัม ณ ตำแหน่ง Raman shift 318, 486, 529, 620, 1210, 1344 และ 1427 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Chrysenamine [Ref : J12129/RDM7683] ที่มักถูกพบเป็นสารให้สีในหมึกปากกาสีน้ำเงิน

กลุ่มปากกา oil based ink
รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 1

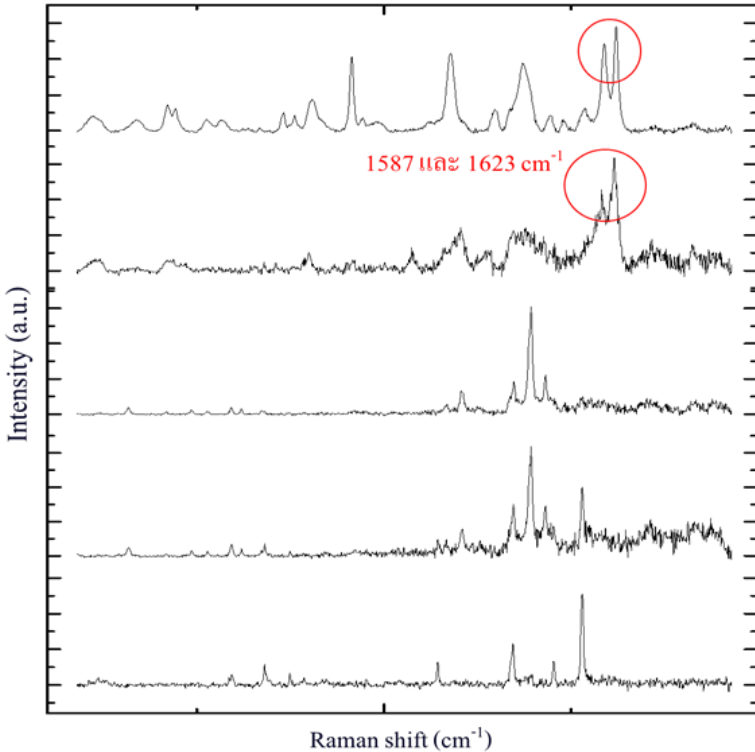


รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 1 จะปรากฏรามานสเปกตรัม ณ ตำแหน่ง Raman shift 230, 428, 798, 1072, 1200, 1580 และ 1616 cm^{-1} ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Victoria Pure Blue BO dye ซึ่งใช้เป็นสารให้สีในหมึกปากกาสีน้ำเงิน

รามานสเปกตรัมกลุ่มที่ 2

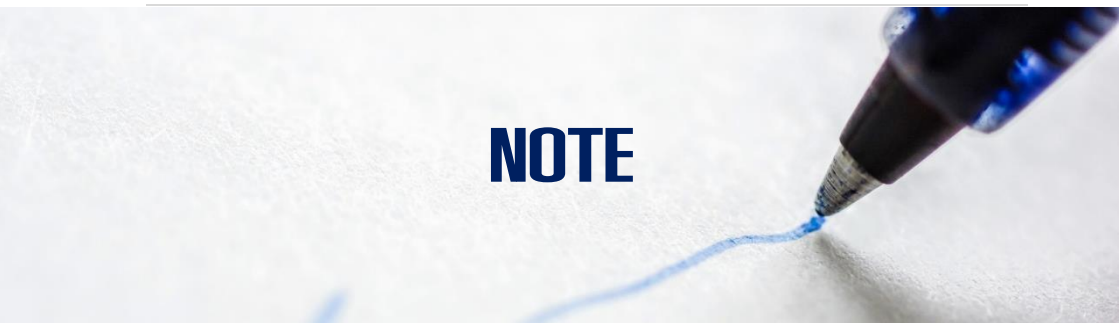


รามานสเปกตรัมของกลุ่มที่ 2 จะปรากฏรามานสเปกตรัม ณ ตำแหน่ง Raman shift 222, 445, 420, 525, 733, 762, 914, 1177, 1293, 1370, 1443, 1475, 1536, 1587 และ 1623 cm⁻¹ ซึ่งตรงกับรามานสเปกตรัมของ Malachite Green Carbinol Hydrochloride [Ref : J21787/RDM50679] ที่ตำแหน่ง Raman shift เท่ากับ 1587 และ 1623 cm⁻¹ ซึ่งใช้เป็นสารให้สีน้ำเงินในหมึกปากกา

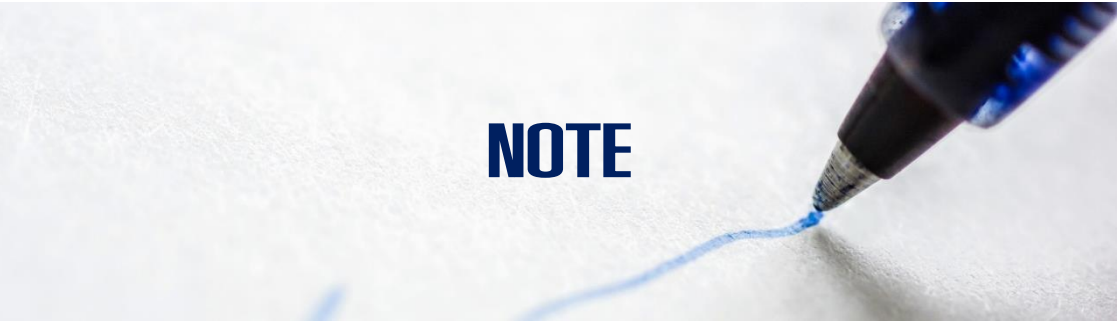


เมื่อทำการตรวจพิสูจน์หมึกปากกาด้วยการใช้เทคนิค Green colloidal SERS พบว่า Green colloidal SERS สามารถแยกแยะความแตกต่างระหว่างหมึกปากกาที่มีตัวทำละลายเป็น oil based ink และ water - gel based ink ได้จากรามานสเปกตรัม โดยพบว่ารามานสเปกตรัมของหมึกปากกาที่มี Raman shift ปรากฏที่ตำแหน่ง 1587 และ 1623 cm⁻¹ จะเป็นหมึกปากกาประเภท oil based ink ในขณะที่หมึกปากกาประเภท water-gel based ink จะปรากฏรามานสเปกตรัมของสารให้สีเป็นหลัก อีกทั้งยังสามารถแยกแยะความแตกต่างของสีหมึกปากกาได้จากรามานสเปกตรัมเช่นกัน

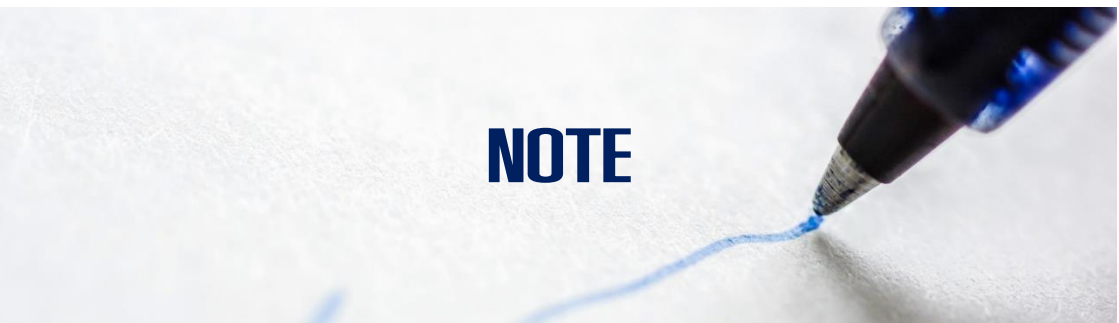
NOTE



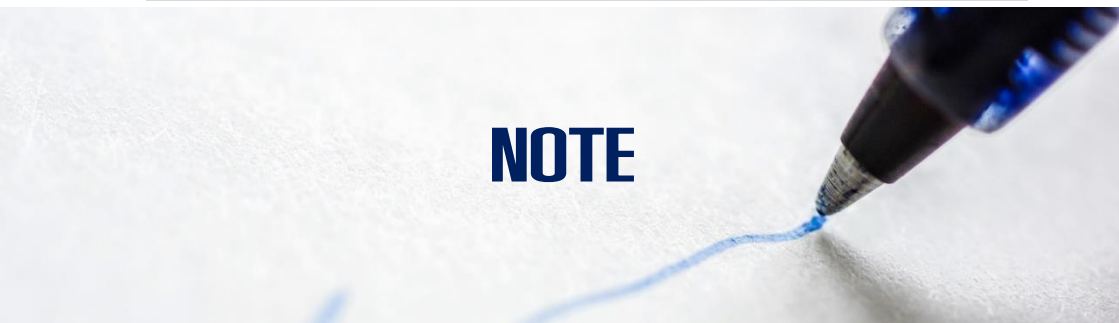
NOTE



NOTE



NOTE



คณะผู้ดำเนินโครงการ



หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เขมรุตัย ตามะพัฒน์
อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ติดต่อสอบถาม

kheamrutai.tha@kmutt.ac.th



ผู้ร่วมโครงการ

พ.ต.อ.หญิง วิภาวดี เกษมวรรณภูมิ
นักวิทยาศาสตร์ (สบ 4)

กลุ่มงานตรวจทางเคมี ฝึลิกส์ กองพิสูจน์หลักฐานกลาง
สำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจ สำนักงานตำรวจแห่งชาติ



ผู้ร่วมโครงการ

พ.ต.อ.หญิง ศิริพร จันทพันธ์
นักวิทยาศาสตร์ (สบ 4)

กลุ่มงานผู้เชี่ยวชาญ กองพิสูจน์หลักฐานกลาง
สำนักงานพิสูจน์หลักฐานตำรวจ สำนักงานตำรวจแห่งชาติ





ผู้ร่วมโครงการ

ดร.นพดล นันทวงศ์

นักวิจัย

กลุ่มวิจัยอุปกรณ์สเปกโทรสโกปีและเซนเซอร์
ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ
สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)



ผู้ร่วมโครงการ

ร.ต.ท.หญิง วรวรรณ เสาวรสี

นักวิทยาศาสตร์ (สบ 1)

กลุ่มงานตรวจทางเคมี ฟิสิกส์ ศูนย์พิสูจน์หลักฐาน 7



ผู้ช่วยวิจัย

นางสาวกัญญา เทตุทอง

นักศึกษา

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

