

การตรวจวัดโบรไมด์ในน้ำโดยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมทรีโดยใช้ระบบมัลติไซริงโฟลอินเจคชันอะนาลิซิสร่วมกับแก๊สดีฟฟิวชัน

Spectrophotometric Determination of Bromide in Water Using the Multisyringe Flow Injection Analysis Technique Coupled to a Gas-Diffusion Unit

แก้วตา ด่านชนะ (Kaewta Danchana)^{1*} Dr.Fernando Maya^{**}
 ดร.ประพิณ วิลไรต์ (Dr.Prapin Wilairat)^{***}
 ดร.กาญจนา อุไรสินธุ์ (Dr.Kanchana Uraisin)^{****} Dr.Victor Cerda^{*****}

บทคัดย่อ

วิธีทางสเปกโทรโฟโตเมทรีสำหรับการวิเคราะห์โบรไมด์ได้พัฒนาขึ้นโดยใช้เทคนิคมัลติไซริงโฟลอินเจคชันอะนาลิซิส (MSFIA) โดยวิธีการตรวจวัดนี้จะทำการติดตามการฟอกจางสีของเมทิลีนบลู (MB) โดยโบรมีนที่เกิดในกระแสตัวให้ (Donor stream) จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของโบรไมด์ด้วยโบรมेटในสภาวะกรด เมื่อนำแก๊สดีฟฟิวชันมาเชื่อมต่อกับระบบ MSFIA โบรมีนที่เกิดขึ้นจะถูกพาไปทำปฏิกิริยากับ MB ในกระแสตัวรับ (Acceptor stream) และสามารถทำการติดตามสีที่ลดลงของ MB ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร วิธีการวิเคราะห์ที่นำเสนอนี้ให้สมการเส้นตรงในช่วงของ 1×10^{-5} - 6×10^{-5} mol L⁻¹ พร้อมกับมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) คือ 0.994 มีความเที่ยงคือ 3.1% (%RSD ของโบรไมด์ที่ความเข้มข้น 3×10^{-5} mol L⁻¹, n=10) มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (3σ) คือ 0.5×10^{-5} mol L⁻¹ วิธีการที่ได้นำเสนอนี้สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโบรไมด์ที่อยู่ในตัวอย่างน้ำได้ ซึ่งมีค่าร้อยละการวิเคราะห์ที่กลับคืนของการเติมโบรไมด์ลงในตัวอย่างน้ำประปา น้ำในธรรมชาติ และน้ำทะเล โดยอยู่ในช่วงร้อยละ 90-106

ABSTRACT

A spectrophotometric method for the determination of bromide (Br⁻) has been developed using the Multisyringe Flow Injection Analysis technique (MSFIA). This method is based on the decolorization of methylene blue (MB) by Br₂ produced in the donor stream from the oxidation of bromide by bromate in acidic condition. By incorporating a gas-diffusion unit to the MSFIA system the transferred Br₂ reacts with MB in the acceptor

¹ Correspondent author: kaewtadanchana@hotmail.com

^{*} นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์และเคมีอินทรีย์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

^{**} ผู้ช่วยวิจัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ University of the Balearic Islands ประเทศสเปน

^{***} รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

^{****} อาจารย์ สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

^{*****} ศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ University of the Balearic Islands ประเทศสเปน

stream. The decrease of MB is monitored at 745 nm. The proposed method provides linearity over the range 1×10^{-5} M to 6×10^{-5} M with a correlation coefficient (r^2) of 0.994, and a precision of 3.1% (%RSD for 3×10^{-5} M, $n=10$). The limit of detection (3σ) was found to be 0.5×10^{-5} M. The method was applied to the determination of Br^- in water samples, with recoveries of the analysis of spiked tap, natural, and seawater samples in the range 90 - 106 %.

คำสำคัญ : การวิเคราะห์หาปริมาณโบรมไนด์ ระบบมัลติไซริงจ็ฟลิวอินเจคชันอะนาลิซิส แก๊สดีฟฟิวชัน เมทิลีนบลู การตรวจวัดทางทางสเปกโตรโฟโตเมทรี

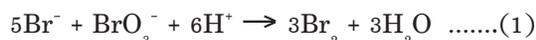
Keywords: Bromide determination, Multisyringe flow injection analysis, Gas-diffusion, Methylene blue, Spectrophotometric detection

บทนำ

โบรมไนด์ (Br^-) เป็นไอออนที่มีปริมาณน้อยที่สามารถพบได้ในอาหาร ยา ของเหลวที่อยู่ในร่างกาย และอยู่ในตัวอย่างในสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไป Br^- มักจะอยู่ในน้ำ เช่น น้ำตามธรรมชาติ น้ำดื่ม และน้ำทะเล ซึ่งจะมีความเข้มข้นของ Br^- ประมาณ $100 \mu\text{g L}^{-1}$ อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบปริมาณของ Br^- ในตัวอย่างน้ำชนิดต่าง ๆ พบว่าในน้ำทะเลมีปริมาณของ Br^- มากที่สุดคือ มากถึง $60-70 \text{ mg L}^{-1}$ และ Br^- ที่ติดตามแหล่งน้ำจืด จะมีความเข้มข้น 0.5 mg L^{-1} จากข้อมูลของ Environment Protection Agency (EPA) พบว่า Br^- ที่มีความเข้มข้นสูงจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ นอกจากนี้ Br^- สามารถเปลี่ยนเป็นโบรมีน (Br_2) ได้ ซึ่ง Br_2 เป็นสารที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ตามธรรมชาติซึ่งอาจจะก่อให้เกิดปัญหาทางธรรมชาติได้ มีเทคนิคหลากหลายที่ได้มีผู้นำเสนอในการวิเคราะห์ Br^- ในตัวอย่างทางธรรมชาติ เช่น แก๊สโครมาโตกราฟี (GC) แคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส (CE) Br^- ion-selective electrode (ISE) และ Inductive Coupled Plasma Spectrometer Mass Spectrometry (ICP-MS) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง และผู้ทำการทดลองต้องมีความชำนาญ ดังนั้นอีกหนึ่งเทคนิคที่น่าสนใจสำหรับการตรวจวัด Br^- คือ วิธีทาง

ยูวี-วิส สเปกโตรโฟโตเมทรี (UV-Vis spectrophotometric method) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้งานง่ายและราคาของเครื่องมือมีความสมเหตุสมผลสำหรับการตรวจวิเคราะห์ โดยทั่วไปสำหรับเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมทรี นิยมใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอินทรีย์ที่เปลี่ยนสีเมื่อทำปฏิกิริยากับโบรมีน (Br_2) เพื่อดูผลของการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งข้อเสียสำหรับการวิเคราะห์ในวิธีนี้คือ การขาดความจำเพาะเจาะจงสำหรับการวิเคราะห์ Br^- เนื่องจากมีคลอไรด์ (Cl^-) และไอโอดีน (I^-) เป็นตัวรบกวนหลักสำหรับการวิเคราะห์ Br^- เพราะว่ามีคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาได้คล้ายกับ Br^- ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการตรวจวัด Br^- โดยใช้สารเมทิลีนบลู (MB) ซึ่งมีงานวิจัยที่ได้นำเสนอไปก่อนหน้านี้โดยกลุ่มงานวิจัยจากประเทศญี่ปุ่นเรื่อง Kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bromide in seawater MB คือ สารที่มีสีใช้สำหรับการย้อมผ้าหรือใช้เป็นสีย้อม ในการศึกษาเกี่ยวกับ บัคตรีวิทยา และจุลชีววิทยา ปฏิกิริยาของ MB สำหรับการวิเคราะห์ Br^- ขึ้นกับการเกิดออกซิเดชันของ Br^- ให้เป็น Br_2 และเมื่อ Br_2 ทำปฏิกิริยากับ MB ทำให้เกิดการฟอกจางสีขึ้น โดยในการตรวจวัดสามารถทำได้โดยติดตามค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง

ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร ซึ่งพิจารณาได้ตั้งปฏิกิริยา



อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้ยังขาดความจำเพาะเจาะจงสำหรับการวิเคราะห์ Br^- ในตัวอย่างจริง มีงานวิจัยที่มีการใช้ เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid phase extraction) หรือมีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ แต่ก็ยังมีปัญหาเกี่ยวกับการรบกวนการวิเคราะห์ของตัวรบกวนข้างต้นอยู่ จากเหตุนี้จึงหาวิธีการเตรียมตัวอย่างแบบใหม่ นั่นก็คือแก๊สดีฟฟิวชัน (Gas-diffusion unit) เพราะเมื่อ Br^- ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นแก๊ส Br_2 จะสามารถระเหยแยกออกมาจากตัวอย่างได้ จึงสามารถแก้ไขการรบกวนจากตัวรบกวนได้มากขึ้น ระบบมลติโซริงโพลอินเจกชันอะนาลิซิส (MSFIA) เป็นเทคนิคการไหลที่สามารถใช้งานเพื่อการวิเคราะห์ได้หลากหลายและมีประสิทธิภาพดี เป็นระบบอัตโนมัติที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีที่มีประสิทธิภาพสูง

ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบ ระบบมลติโซริงโพลอินเจกชันอะนาลิซิสร่วมกับแก๊สดีฟฟิวชัน โดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรีในการวิเคราะห์หาปริมาณ Br^- ในตัวอย่างน้ำ Br^- จะถูกออกซิไดซ์โดยโบรมेट (BrO_3^-) และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่ผ่านเมมเบรนในส่วนของแก๊สดีฟฟิวชัน เพื่อแยกออกจากตัวอย่าง ซึ่งหลักการนี้สามารถนำมาใช้ในการตัวอย่างน้ำที่มีองค์ประกอบต่างๆ ได้

วัตถุประสงค์การวิจัย

ออกแบบระบบการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณ Br^- ในตัวอย่างน้ำ พร้อมทั้งหาวิธีแก้ไขปัญหาคตัวรบกวนที่มารบกวนการวิเคราะห์

วิธีการวิจัย

ในภาพที่ 1 จะแสดงระบบที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์โบรมेटในตัวอย่างน้ำ ซึ่งสารเคมีที่ใช้จะบรรจุอยู่ใน S1, S2 และ S3 (S: Syringe) ประกอบด้วย Carrier คือ DI water, R2 และ R3 คือ สารละลาย MB และ NaBrO_3 ที่ละลายอยู่ในกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) โดยระบบนี้จะเชื่อมต่อกับแก๊สดีฟฟิวชันเพื่อใช้ในการแยก Br^- ในรูปของ Br_2 ออกจากตัวอย่างน้ำ โดยการทำงานของ MSFIA จะถูกควบคุมด้วยระบบคอมพิวเตอร์โดยโปรแกรม Autoanalysis 5.0 (Sciware Systems SL, Bunyola, Spain) ซึ่งเป็นระบบอัตโนมัติ ลำดับการควบคุมระบบเพื่อการวิเคราะห์ Br^- ได้ถูกแสดงในตารางที่ 1

สำหรับการเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์ ซึ่งประกอบด้วยน้ำประปา น้ำจากแหล่งธรรมชาติจะทำการกรองด้วยเมมเบรนชนิดไนลอน ขนาด 0.45 ไมโครเมตร ก่อนทำการวิเคราะห์ และตัวอย่างน้ำทะเลที่จะทำการเจือจาง 50 เท่าและกรองก่อนทำการวิเคราะห์

ผลการวิจัย

1. การศึกษาองค์ประกอบของสารในส่วนของการกระแสตัวให้ (Donor stream)

ในส่วนของการกระแสตัวให้ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด คือ BrO_3^- และ H_2SO_4 ซึ่งในการทดลองนี้ทำขึ้นเพื่อหาความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ Br^-

การศึกษาความเข้มข้นของ BrO_3^- และ H_2SO_4 ใน S3 เป็นปัจจัยที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยน Br^- ให้กลายเป็น Br_2 ก่อนที่จะมีการแพร่ผ่านแก๊สดีฟฟิวชัน ภาพที่ 2ก แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของ BrO_3^- ต่อการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของ MB ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร ในการทดลองนี้ได้ใช้สารละลายมาตรฐาน Br^- ความเข้มข้น 0.3 mmol L^{-1} ในการศึกษา จากการ

ทดลองพบว่า ผลต่างของค่าการดูดกลืนแสงของ MB และ Baseline จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ BrO_3^- จาก 0 ถึง 0.01 mol L^{-1} และจะคงที่ ณ ความเข้มข้นของ BrO_3^- สูงขึ้น ในการทดลองนี้จะเลือกความเข้มข้นของ BrO_3^- ที่ 0.01 mol L^{-1} เพื่อที่จะใช้ในการศึกษาต่อไป ในปฏิกิริยาระหว่าง Br^- และ BrO_3^- ในกระแสตัวรับจะเกิดเมื่ออยู่ในสภาวะกรดเข้มข้น ดังนั้นเราจะเป็นที่ต้องศึกษาความเข้มข้นของ H_2SO_4 ที่จะเติมลงในสารละลาย BrO_3^- เพื่อให้ Br^- เปลี่ยนให้อยู่ในรูปแก๊ส Br_2 มากที่สุดจะได้แพร่ผ่านเมมเบรนในแก๊สดีฟิวชันได้ ในการทดลองนี้ได้ศึกษาความเข้มข้นของ H_2SO_4 ในช่วง $0 - 2 \text{ mol L}^{-1}$ จากการทดลองพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ H_2SO_4 มากขึ้นจะส่งผลต่อการเกิดแก๊ส Br_2 มากขึ้น ดังนั้นการฟอกจางสีของ MB จึงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น (ภาพที่ 2ข) จากผลการวิจัยเลือก H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 1 mol L^{-1} เนื่องจากเป็นความเข้มข้นที่ให้ค่าสัญญาณดีและ H_2SO_4 มีลักษณะไม่หนืดจนเกินไป หากใช้ความเข้มข้นของ H_2SO_4 มากเกินไป อาจจะทำให้เกิดการกักต้อนชิ้นงานโลหะของระบบการไหลได้

2. การศึกษาองค์ประกอบของสารในส่วน ของกระแสตัวรับ (Acceptor stream)

ในกระแสตัวรับของแก๊สดีฟิวชัน ประกอบไปด้วย MB ใน H_2SO_4 โดยจะเน้นพิจารณาในจุดที่การหยุดการไหลของกระแสตัวรับ (stopped-flow) เพื่อรับ Br^- ที่ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊ส Br_2 เพราะเราต้องการวิเคราะห์ในส่วนของการฟอกจางสีของ MB ดังนั้น Baseline จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ MB ในการทดลองนี้จะใช้ความเข้มข้นของ MB เท่ากับ $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ เพื่อจะได้ค่า Baseline ที่เหมาะสม (ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง $1 - 1.2 \text{ a.u.}$) นอกจากนี้ได้มีการศึกษาอิทธิพลของ H_2SO_4 ที่เติมใน MB โดยได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของ H_2SO_4 ในช่วง $0.5 - 2 \text{ mol L}^{-1}$ (ภาพที่ 2ค) การมี H_2SO_4 ใน MB นั้นจะช่วยให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร ซึ่งหาก

ไม่มี H_2SO_4 แล้วค่าความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุดของ MB จะอยู่ที่ 680 นาโนเมตร นอกจากนี้จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาระหว่าง Br_2 และ MB ในสภาวะที่มี H_2SO_4 จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วมากยิ่งขึ้น และสามารถหลีกเลี่ยงการรบกวนของสีที่อยู่ในตัวอย่างอีกด้วย จากผลการวิจัยจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H_2SO_4 ค่าการดูดกลืนแสงก็จะเพิ่มขึ้นตัวอย่างต่อเนื่อง เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการใช้ H_2SO_4 ที่มีความเข้มข้นมากเกินไป เราจะเลือกความเข้มข้นของ H_2SO_4 ที่เพียงพอกับการวิเคราะห์ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่สุด และสามารถในช่วงความเป็นเส้นตรงได้มาก ในการทดลองนี้เลือกใช้ H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 1 mol L^{-1} สำหรับการศึกษาในตอนต่อไป

3. การศึกษาผลของอัตราการไหลที่มีต่อระบบการวิเคราะห์

การศึกษ้อัตราการไหลสำหรับส่วนของกระแสตัวให้และกระแสตัวรับในแก๊สดีฟิวชัน เป็นส่วนที่สำคัญเพราะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปของตัวที่จะวิเคราะห์ (Br^-) ให้อยู่ในรูปแบบของแก๊ส (Br_2) ก่อนที่จะผ่านเข้าสู่เมมเบรนได้ เพราะแก๊สดีฟิวชันเป็นชิ้นงานที่ถูกออกแบบมาเพื่อใช้ในการแยกสารที่สนใจ (Br^-) ออกจากเมทริกซ์ของตัวอย่าง แต่สำหรับความไวในการวิเคราะห์นั้นเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์โดยตรง (เกิดปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง Br^- , BrO_3^- และ MB) จะมีค่าน้อยกว่าด้วยเหตุนี้ การศึกษ้อัตราการไหลทั้งในส่วนกระแสตัวรับและกระแสตัวให้มีความสำคัญมากเพราะต้องการที่จะลดปัญหาดังที่กล่าวไป ในการใช้แก๊สดีฟิวชันจะมีการหยุดการไหลของกระแสตัวรับเพื่อที่จะสามารถรองรับ Br_2 ที่อยู่ในรูปแก๊สได้ทั้งหมดก่อนจะเคลื่อนที่ต่อไปยังหน่วยตรวจวัด

เมื่อ Br_2 ที่อยู่ในรูปแก๊สแพร่ผ่านเมมเบรนกระแสตัวรับจะหยุดไหลแล้วเกิดการฟอกจางสีของ MB ซึ่งจะเป็นการเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ได้มากขึ้น เนื่องจากเมื่อไม่มีการไหลในขณะเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลให้ท่อนโซนของตัวอย่างไม่เกิดการกระจายตัว

ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น อาจกล่าวได้ว่าท่อนโซนไม่มีการเจือจางลงอันเนื่องมาจากการกระจายตัวของท่อนโซน และเมื่อ Br₂ เกิดปฏิกิริยากับ MB เสร็จสิ้นแล้วระบบจะทำการผลึกท่อนผลิตภัณฑ์ไปยังหน่วยตรวจวัดจากการทดลองพบว่าอัตราการไหลของกระแสตัวรับตั้งแต่ 1-5 mL min⁻¹ ไม่ส่งผลต่อค่าสัญญาณ ดังนั้นในการทดลองนี้เลือกอัตราการไหลที่ 3 mL min⁻¹ สำหรับการศึกษาต่อไป

ในกระแสตัวรับ การศึกษาอัตราการไหลก็มีส่วนสำคัญเช่นกัน เพราะการเพิ่มอัตราการไหลจะทำให้ระยะเวลาในการเปลี่ยน Br⁻ ให้กลายเป็น Br₂ เพื่อผ่านเมมเบรนลดน้อยลง ในการทดลองนี้จะทำการศึกษาในช่วง 0.3 - 3 mL min⁻¹ (อัตราการไหลโดยรวมใน gas-diffusion unit จะมีค่าเป็น 2 เท่า เพราะมีการผสมกันของตัวอย่างและ BrO₃⁻ จากการทดลองพบว่าค่าสัญญาณที่สูงสุดเมื่อใช้อัตราการไหลต่ำที่สุด และค่าสัญญาณจะลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหล อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาขนาดของสัญญาณและความเร็วในการวิเคราะห์จะเลือกอัตราการไหลสำหรับการ Preconcentration ในกระแสตัวให้ที่ 1 mL min⁻¹

4. การศึกษาผลของปริมาณของตัวอย่าง

ปริมาณของตัวอย่างที่นำมาใช้ศึกษาเป็นส่วนที่สำคัญสำหรับระบบ MSFIA ซึ่งการเพิ่มปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาสามารถเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ได้ด้วย เพราะเรามีการหยุดการไหลในส่วนของกระแสตัวรับเพื่อ Preconcentration

โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปริมาณของตัวอย่างในช่วง 0.25 - 3 mL และพบว่าเมื่อปริมาณของตัวอย่างเพิ่มขึ้น ขนาดของสัญญาณจะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน แต่การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจะเป็นการเพิ่มเวลาสำหรับการวิเคราะห์ด้วย เมื่อพิจารณาทั้งสองปัจจัยนี้ร่วมกันจะเลือกการศึกษาปริมาณของตัวอย่างที่ 1 mL

5. ความสามารถในการวิเคราะห์

ในระบบการวิเคราะห์นี้ สามารถให้สมการเส้นตรง คือ $y = 0.0194x + 0.0159$ ซึ่งเป็นการสร้างจากค่าความเข้มข้นของโบรไมต์ในช่วง $1 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-5}$

mol L⁻¹ และค่าการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (r^2) คือ 0.994 มีค่าความเที่ยงคือ 3.1% (%RSD ของโบรไมต์ที่มีความเข้มข้น 3×10^{-5} mol L⁻¹, n=10) มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (3σ) คือ 0.5×10^{-5} mol L⁻¹ และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างโบรไมต์ได้ 12 ตัวอย่าง ในหนึ่งชั่วโมง

6. การศึกษาตัวรบกวนสำหรับระบบการวิเคราะห์

ในส่วนนี้จะพิจารณาความสามารถของตัวรบกวนที่จะส่งผลกระทบต่อระบบการวิเคราะห์ในที่นี้จะใช้ Br⁻ ความเข้มข้น 0.3 mmol L⁻¹ เป็นตัวแทนในการศึกษา ซึ่งจะพิจารณาโดยเมื่อเติมตัวรบกวนในสารมาตรฐาน Br⁻ แล้วให้ค่าการดูดกลืนแสงจะไม่เกิน $\pm 5\%$ ของสารมาตรฐาน Br⁻ โดยตัวรบกวนที่จะศึกษาดังต่อไปนี้เป็นไอออนที่สามารถพบได้ทั่วไปในน้ำ ประกอบด้วย Na⁺ F⁻ NO₃⁻ และ SO₄²⁻ จะเกิดการรบกวนการวิเคราะห์เมื่อมีความเข้มข้นเป็น 500 เท่าของ Br⁻ Cl⁻ ซึ่งเป็นไอออนหลักที่มีอยู่ในน้ำทะเล พบว่าจะรบกวนเมื่อมีความเข้มข้น 250 เท่าของ Br⁻ และสุดท้าย I⁻ SCN⁻ และ NO₂⁻ รบกวนการวิเคราะห์โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงมากกว่า 5% ของ Br⁻

7. การประยุกต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่าง

เมื่อนำระบบ MSFIA ร่วมกับแก๊สดีฟฟิวชันมาใช้วิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ ประกอบด้วย น้ำประปา น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ และน้ำทะเลที่ถูกเจือจางไป 50 เท่า โดยการวิเคราะห์น้ำทะเลจะใช้การวิเคราะห์ด้วยกราฟมาตรฐาน Br⁻ ที่เตรียมใน NaCl 50 mmol L⁻¹ เพื่อให้องค์ประกอบของกราฟมาตรฐานมีความใกล้เคียงกับตัวอย่างมากที่สุด (matrix match calibration) ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 2 โดยได้วิเคราะห์ทั้งมีการเติมโบรไมต์และไม่เติมโบรไมต์ พบว่าค่าร้อยละการได้กลับคืนของการเติมโบรไมต์โดยอยู่ในช่วงของ 90-106 แสดงว่าองค์ประกอบต่างๆ ในตัวอย่างที่ทำการศึกษาไม่รบกวนต่อระบบการวิเคราะห์ Br⁻

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ ได้มีการพัฒนาวิธีการอัตโนมัติ สำหรับการวิเคราะห์ Br^- ที่อยู่ในตัวอย่างน้ำ โดยจะทำให้ Br^- ให้กลายเป็นสารระเหย Br_2 ก่อนที่จะมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรี Br^- ในตัวอย่างน้ำจะเกิดปฏิกิริยากับ BrO_3^- ใน H_2SO_4 ให้อยู่ในรูปของแก๊ส Br_2 และจะแยกออกจากเมทริกซ์โดยการระเหยผ่านเมมเบรน จากนั้นจะไปทำปฏิกิริยากับ MB ใน H_2SO_4 เพื่อฟอกจางสี โดยความสามารถในการฟอกจางสีเมทิลลีนบลูนั้น จะขึ้นกับปริมาณของโบรมไนด์ที่อยู่ในตัวอย่าง

ระบบ MSFIA เป็นระบบอัตโนมัติ ซึ่งสามารถนำมาทำงานร่วมกับแก๊สดีฟฟิวชัน สำหรับการแยก Br^- ออกจากตัวอย่างน้ำ มีการจะหยุดไหลในกระแสดำรับ เพื่อเพิ่มระยะเวลาให้ Br_2 มีการแพร่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น วิธีการที่พัฒนานี้ประสบความสำเร็จในการตรวจวัด Br^- ในตัวอย่างน้ำต่างๆ โดยผลที่ได้จากค่าร้อยละการได้กลับคืนของการเติม Br^- มีค่ายอมรับได้

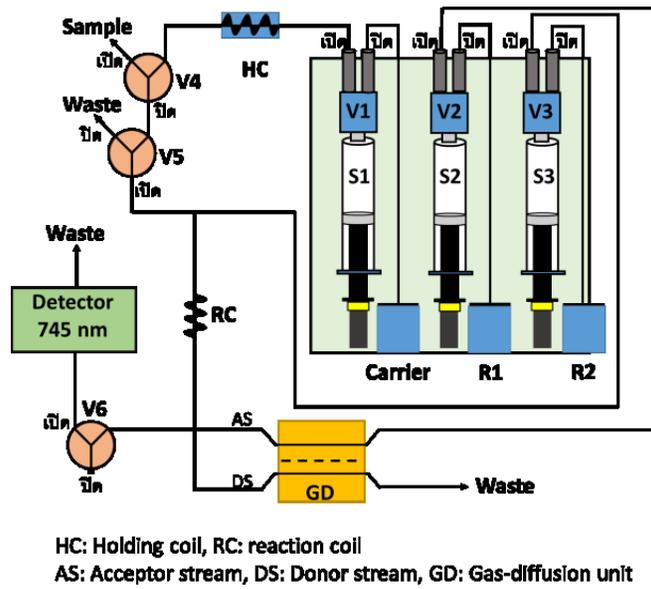
กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนทุน พัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (ทุน พสวท.) ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) รัฐบาลประจำประเทศสเปน (Project CTQ2013-47461-R) และรัฐบาลจาก The Balearic Islands (43/2011)

เอกสารอ้างอิง

1. Andrei RT, Keiichi F, Takashi M, Nobuhiro I, Keiitsu S, Shoji M. Analysis of highly saline samples by capillary zone electrophoresis: enhanced direct UV detection of inorganic anions using on-capillary preconcentration and clean-up techniques. *Journal of Chromatography A*. 2002; 888: 309-319.
2. Camelia H, Burkhard H, Víctor C. Conductometric determination of ammonium by a multisyringe flow injection system applying gas diffusion. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2012; 1-17.
3. Cerdà V, Estela JM, Forteza R, Cladera A, Becerra E, Altimira O, et al. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances. *Talanta*. 1999; 50: 695-705.
4. Faina G, Ludwik H. High-precision isotope ratio analysis of inorganic bromide by continuous flow MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2011; 307: 211-213.
5. Frank WS, Thurston EL, Florence FM. Colorimetric Methods for Bromine. *Environmental Science & Technology*. 240-246.
6. Kanchana U, Toshio T, Mitsuko O, Duangjai N, Shoji M. Kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bromide in seawater. *Talanta*. 2006; 60: 951-956.

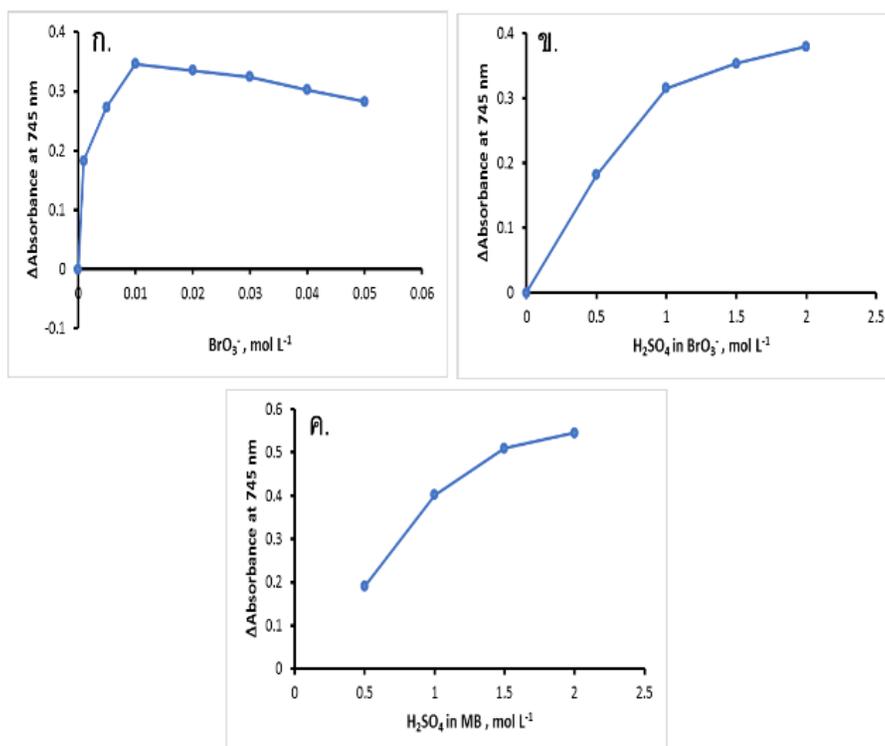
7. Kazuaki I, Ryosuke N, Takuya F, Masahito T, Tomoaki T, Hiroyuki S, et al. Determination of nitrite, nitrate, bromide, and iodide in seawater by ion chromatography with UV detection using dilauryldimethylammonium-coated monolithic ODS columns and sodium chloride as an eluent. *Anal Bioanal Chem.* 2012; 404: 2513-2517.
8. Ruiqi W, Nani W, Mingli Y, Yan Z. Determination of low-level anions in seawater by ion chromatography with cycling-column-switching. *Journal of Chromatography A.* 2012; 1265: 186-190.
9. Shigetoshi K, Keiko K, Hideaki I, Akira T, Noriaki I. Determination of bromide in whole blood and urine from humans using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B.* 2005; 817: 335-339.
10. Takashi K, Katsushi F, Syoichi Y, Hiromu K, Yutaka G, Yoko O, et al. Ion-selective electrode for serum bromide assay in patients with epilepsy. *Clinica Chimica Acta.* 1995; 234: 157-161.
11. The Department of Biochemistry, Royal Perth Hospital, Perth, Western Australia. Simple colorimetric method for the determination of bromide in urine. *J. clin. Path.* 1967; 20: 300.
12. Cerdà V, Estela JM, Forteza R, Cladera A, Becerra E, Altamira P, et al. Flow techniques in water analysis. *Talanta.* 1999; 50: 695.



ภาพที่ 1 ระบบระบบมัลติโซริงโฟลอินเจกชันอะนาลิซิส (MSFIA) ร่วมกับแก๊สดีฟิวชัน

ตารางที่ 1 ลำดับการควบคุมระบบมัลติไซริงโฟลอินเจคชันอะนาลิซิส เพื่อการวิเคราะห์โบรไมด์

ลำดับ	การควบคุม syringe (S)	ปริมาตร (mL)	อัตราการไหล (mL min ⁻¹)	ตำแหน่งวาล์ว						คำอธิบาย
				V1	V2	V3	V4	V5	V6	
1	หลัก	1	3	ปิด	เปิด	ปิด	ปิด	ปิด	เปิด	หลัก MB พักเอาไว้บริเวณ GD
2	ดูด	1	3	เปิด	ปิด	ปิด	เปิด	ปิด	ปิด	ดูดตัวอย่างพักไว้ใน HC
3	หลัก	2	1	เปิด	ปิด	เปิด	ปิด	เปิด	ปิด	ตัวอย่างทำปฏิกิริยากับ BrO ₃ ⁻ เกิด Br ₂ ไหลเข้าสู่ GD
4	หลัก	2	3	ปิด	เปิด	ปิด	ปิด	ปิด	เปิด	หลัก MB ที่ทำปฏิกิริยากับ Br ₂ เข้าสู่หน่วยตรวจวัด
5	ดูด	4	5	ปิด	ปิด	ปิด	ปิด	ปิด	ปิด	บรรจุสารเคมีเข้าสู่ไซริงเพื่อการวิเคราะห์ตัวอย่างต่อไป



ภาพที่ 2 แสดงผลการดูดกลืนแสงของ MB โดยเลือกใช้ Br⁻ 0.3 mmol L⁻¹ โดยที่ ก) แสดงความเข้มข้นของ BrO₃⁻ ข) แสดงความเข้มข้นของ H₂SO₄ ในสารละลาย BrO₃⁻ และ ค) แสดงความเข้มข้นของ H₂SO₄ ในสารละลาย MB

ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์ Br⁻ ในตัวอย่างน้ำโดยใช้ระบบ MSFIA ร่วมกับแก๊สดีฟฟิวชัน

ตัวอย่าง	Br ⁻ ที่เติม (x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	Br ⁻ ที่พบ (x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	การได้กลับคืนของ Br ⁻ (%)
น้ำประปา	0	<LOD	-
	1	0.96±0.05	96
	2	2.13±0.03	106
น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ	0	<LOD	-
	1	1.00±0.08	100
	2	2.11±0.07	105
น้ำทะเล (เจือจาง 50 เท่า)	0	1.82±0.03	-
	1	2.72±0.09	90
	2	3.65±0.03	92