

การตรวจวัดโบรไมด์ในน้ำโดยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมทรีโดยใช้ระบบมัลติไซริงจ์โฟลอินเจกชันอะนาลิซิสร่วมกับแก๊สดีฟิวชัน

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

แก้วตา ด่านชนะ (Kaewta Danchana)\* Dr. Fernando Maya\*\* ดร.ประพิณ วิลไรตัน (Dr.Prapin Wilairat)\*\*\*  
 ดร.กาญจนา อุไรสินธุ์ (Dr.Kanchana Uraisin)\*\*\*\* Dr.Victor Cerda\*\*\*\*\*

บทคัดย่อ

วิธีทางสเปกโทรโฟโตเมทรีสำหรับการวิเคราะห์โบรไมด์ได้พัฒนาขึ้นโดยใช้เทคนิคมัลติไซริงจ์โฟลอินเจกชันอะนาลิซิส (MSFIA) โดยวิธีการตรวจวัดนี้จะทำการติดตามการฟอกจางสีของเมทิลีนบลู (MB) โดยโบรมีนที่เกิดในกระแสตัวให้ (Donor stream) จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของโบรไมด์ด้วยโบรมेटในสภาวะกรด เมื่อนำแก๊สดีฟิวชันมาเชื่อมต่อกับระบบ MSFIA โบรมีนที่เกิดขึ้นจะถูกพาไปทำปฏิกิริยากับ MB ในกระแสตัวรับ (Acceptor stream) และสามารถทำการติดตามสีที่ลดลงของ MB ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร วิธีการวิเคราะห์ที่นำเสนอนี้ให้สมการเส้นตรงในช่วงของ  $1 \times 10^{-5}$  -  $6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> พร้อมกับมีสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ ) คือ 0.994 มีค่าความเที่ยงคือ 3.1% (%RSD) ของโบรไมด์ที่ความเข้มข้น  $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, n=10) มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (3σ) คือ  $0.5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> วิธีการที่ได้นำเสนอนี้สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโบรไมด์ที่อยู่ในตัวอย่างน้ำได้ ซึ่งมีค่าร้อยละการวิเคราะห์กลับคืนของการเติมโบรไมด์ลงในตัวอย่างน้ำประปา น้ำในธรรมชาติ และน้ำทะเล โดยอยู่ในช่วงร้อยละ 90-106

ABSTRACT

A spectrophotometric method for the determination of bromide (Br<sup>-</sup>) has been developed using the Multisyringe Flow Injection Analysis technique (MSFIA). This method is based on the decolorization of methylene blue (MB) by Br<sub>2</sub> 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 Br<sub>2</sub> reacts with MB in the acceptor stream. The decrease of MB is monitored at 745 nm. The proposed method provides linearity over the range  $1 \times 10^{-5}$  M to  $6 \times 10^{-5}$  M with a correlation coefficient ( $r^2$ ) of 0.994, and a precision of 3.1% (%RSD for  $3 \times 10^{-5}$  M, n=10). The limit of detection (3σ) was found to be  $0.5 \times 10^{-5}$  M. The method was applied to the determination of Br<sup>-</sup> in water samples, with recoveries of the analysis of spiked tap, natural, and seawater samples in the range 90 - 106 %.

**คำสำคัญ:** การวิเคราะห์หาปริมาณโบรไมด์ ระบบมัลติไซริงจ์โฟลอินเจกชันอะนาลิซิส แก๊สดีฟิวชัน เมทิลีนบลู การตรวจวัดทางสเปกโทรโฟโตเมทรี

**Key Words:** Bromide determination, Multisyringe flow injection analysis, Gas-diffusion, Methylene blue, Spectrophotometric detection

\* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิเคราะห์และเครื่องมือปริทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

\*\* ผู้ช่วยวิจัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ University of the Balearic Islands, ประเทศสเปน

\*\*\* รองศาสตราจารย์ สาขาเคมีวิเคราะห์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

\*\*\*\* อาจารย์ สาขาเคมีวิเคราะห์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

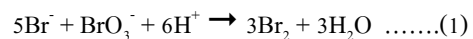
\*\*\*\*\* ศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ University of the Balearic Islands ประเทศสเปน

บทนำ

โบรมไนด์ (Br<sup>-</sup>) เป็น ไอออนที่มีปริมาณน้อยที่สามารถพบได้ในอาหาร ยา ของเหลวที่อยู่ในร่างกาย และอยู่ในตัวอย่างในสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไป Br<sup>-</sup> มักจะอยู่ในน้ำ เช่น น้ำตามธรรมชาติ น้ำดื่ม และน้ำทะเล ซึ่งจะมีความเข้มข้นของ Br<sup>-</sup> ประมาณ 100 µg L<sup>-1</sup> อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบปริมาณของ Br<sup>-</sup> ในตัวอย่างน้ำชนิดต่างๆพบว่าในน้ำทะเลมีปริมาณของ Br<sup>-</sup> มากที่สุดคือมากถึง 60-70 mg L<sup>-1</sup> และ Br<sup>-</sup> ที่มีตามแหล่งน้ำจืด จะมีความเข้มข้น 0.5 mg L<sup>-1</sup> จากข้อมูลของ Environment Protection Agency (EPA) พบว่า Br<sup>-</sup> ที่มีความเข้มข้นสูงจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ นอกจากนี้ Br<sup>-</sup> สามารถเปลี่ยนเป็นโบรมีน (Br<sub>2</sub>) ได้ ซึ่ง Br<sub>2</sub> เป็นสารที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ตามธรรมชาติซึ่งอาจจะก่อให้เกิดปัญหาทางธรรมชาติได้

มีเทคนิคหลากหลายที่ได้มีผู้นำเสนอในการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup> ในตัวอย่างทางธรรมชาติ เช่น แก๊สโครมาโตกราฟ (GC) แคปิลลารีอิเล็กโทรโฟริซิส (CE) Br-ion-selective electrode (ISE) และ Inductive Coupled Plasma Spectrometer Mass Spectrometry (ICP-MS) ซึ่งเทคนิคเหล่านี้ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง และผู้ทำการทดลองต้องมีความชำนาญ ดังนั้นอีกหนึ่งเทคนิคที่น่าสนใจสำหรับการตรวจวัด Br<sup>-</sup> คือ วิธีทางยูวี-วิสสเปกโตรโฟโตเมทรี (UV-Vis spectrophotometric method) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใช้งานง่ายและราคาของเครื่องมือมีความเหมาะสมผลสำหรับการตรวจวิเคราะห์ โดยทั่วไปสำหรับเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมทรี นิยมใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอินทรีย์ที่เปลี่ยนสีเมื่อทำปฏิกิริยากับโบรมีน (Br<sub>2</sub>) เพื่อดูผลของการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งข้อเสียสำหรับการวิเคราะห์ในวิธีนี้คือ การขาดความจำเพาะเจาะจงสำหรับการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup> เนื่องจากมีคลอไรด์ (Cl<sup>-</sup>) และไอโอดีน (I<sup>-</sup>) เป็นตัวรบกวนหลักสำหรับการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup> เพราะว่ามีคุณสมบัติการเกิดปฏิกิริยาได้คล้ายกับ Br<sup>-</sup> ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการตรวจวัด Br<sup>-</sup> โดยใช้สารเมทิลลินบลู (MB)

ซึ่งมีงานวิจัยที่ได้นำเสนอไปก่อนหน้านี้โดยกลุ่มงานวิจัยจากประเทศญี่ปุ่น เรื่อง Kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bromide in seawater MB คือ สารที่มีสี ใช้สำหรับการย้อมผ้าหรือใช้เป็นสีย้อม ในการศึกษาเกี่ยวกับยา แบคทีเรียวิทยา และจุลชีววิทยา ปฏิกิริยาของ MB สำหรับการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup> ขึ้นกับการเกิดออกซิเดชันของ Br<sup>-</sup> ให้เป็น Br<sub>2</sub> และเมื่อ Br<sub>2</sub> ทำปฏิกิริยากับ MB ทำให้เกิดการฟอกจางสีขึ้น โดยในการตรวจวัดสามารถทำได้โดยติดตามค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร ซึ่งพิจารณาได้ดังปฏิกิริยา



อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้ยังขาดความจำเพาะเจาะจงสำหรับการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup> ในตัวอย่างจริง มีงานวิจัยที่มีการใช้ เทคนิคการสกัดด้วยตัวดูดซับของแข็ง (Solid phase extraction) หรือมีการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ แต่ก็ยังมีปัญหาเกี่ยวกับการรบกวนการวิเคราะห์ของตัวรบกวนข้างต้นอยู่ จากเหตุนี้จึงหาวิธีการเตรียมตัวอย่างแบบใหม่ นั่นก็คือ แก๊สดิฟฟิวชัน (Gas-diffusion unit) เพราะเมื่อ Br<sup>-</sup> ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นแก๊ส Br<sub>2</sub> จะสามารถระเหยแยกออกมาจากตัวอย่างได้ จึงสามารถแก้ไขการรบกวนจากตัวรบกวนได้มากขึ้น ระบบมัลติโซริงโพลีอเนกชันอะนาลิซิส (MSFIA) เป็นเทคนิคการไหลที่สามารถใช้งานเพื่อการวิเคราะห์ได้หลากหลายและมีประสิทธิภาพดี เป็นระบบอัตโนมัติที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีที่มีประสิทธิภาพสูง

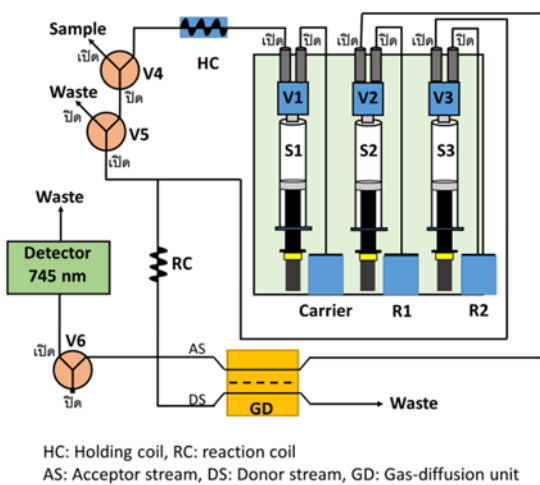
ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบ ระบบมัลติโซริงโพลีอเนกชันอะนาลิซิสร่วมกับแก๊สดิฟฟิวชันโดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมทรีในการวิเคราะห์หาปริมาณ Br<sup>-</sup> ในตัวอย่างน้ำ Br<sup>-</sup> จะถูกออกซิไดซ์โดยโบรมेट (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่ผ่านเมมเบรนในส่วนของแก๊สดิฟฟิวชัน เพื่อแยกออกจาก

ตัวอย่าง ซึ่งหลักการนี้สามารถนำมาใช้ในการตัวอย่าง น้ำที่มีองค์ประกอบต่างๆได้

**วัตถุประสงค์การวิจัย**

ออกแบบระบบการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณ Br<sup>-</sup> ในตัวอย่างน้ำ พร้อมทั้งหาวิธีแก้ไขปัญหาคว รบกวนที่มารบกวนการวิเคราะห์

**วิธีการวิจัย**



**รูปที่ 1** ระบบระบบมัลติโซริงโฟลอินเจกชันอะนาไล ซีส (MSFIA) ร่วมกับแก๊สดีฟิวชัน

ในรูปที่ 1 จะแสดงระบบที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์โบร ไมด์ในตัวอย่างน้ำ ซึ่งสารเคมีที่ใช้จะบรรจุอยู่ใน S1, S2 และ S3 (S: Syringe) ประกอบด้วย Carrier คือ DI water, R2 และ R3 คือ สารละลาย MB และ NaBrO<sub>3</sub> ที่ ละลายอยู่ในกรดซัลฟิวริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) โดยระบบนี้จะ เชื่อมต่อกับแก๊สดีฟิวชันเพื่อใช้ในการแยก Br<sup>-</sup> ในรูป ของ Br<sub>2</sub> ออกจากตัวอย่างน้ำ โดยการทำงานของ MSFIA จะถูกควบคุมด้วยระบบคอมพิวเตอร์โดย โปรแกรม Autoanalysis 5.0 (Sciware Systems SL, Bunyola, Spain) ซึ่งเป็นระบบอัตโนมัติ ลำดับการ

ควบคุมระบบเพื่อการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup> ได้ถูกแสดงใน ตารางที่ 1

สำหรับการเตรียมตัวอย่างวิเคราะห์ ซึ่ง ประกอบด้วยน้ำประปา น้ำจากแหล่งธรรมชาติจะทำ การกรองด้วยเมมเบรนชนิดไนลอน ขนาด 0.45 ไมโครเมตร ก่อนทำการวิเคราะห์ และตัวอย่างน้ำทะเล ที่ จะทำการเจือจาง 50 เท่าและกรองก่อนทำการ วิเคราะห์

**ผลการวิจัย**

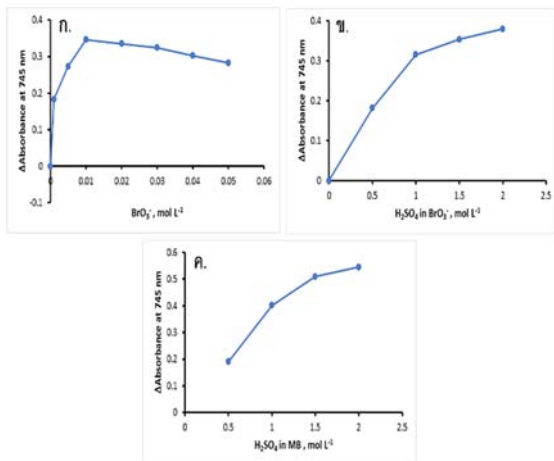
**1. การศึกษาองค์ประกอบของสารในส่วนของการแสด ตัวให้ (Donor stream)**

ในส่วนของการแสดตัวให้ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด คือ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> และ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ซึ่งในการทดลองนี้ทำขึ้น เพื่อหาความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ Br<sup>-</sup>

การศึกษาคความเข้มข้นของ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> และ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ใน S3 เป็นปัจจัยที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยน Br<sup>-</sup> ให้กลายเป็น Br<sub>2</sub> ก่อนที่จะมีการแพร่ผ่านแก๊ส ดีฟิวชัน รูปที่ 2ก แสดงอิทธิพลของความเข้มข้นของ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ต่อการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของ MB ที่ ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร ในการทดลองนี้ได้ใช้ สารละลายมาตรฐาน Br<sup>-</sup> ความเข้มข้น 0.3 mmol L<sup>-1</sup> ในการศึกษา จากการทดลองพบว่า ผลต่างของค่าการ ดูดกลืนแสงของ MB และ Baseline จะเพิ่มขึ้นอย่าง ต่อเนื่องเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> จาก 0 ถึง 0.01 mol L<sup>-1</sup> และจะคงที่ ณ ความเข้มข้นของ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> สูงขึ้น ในการทดลองนี้จะเลือกความเข้มข้นของ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ที่ 0.01 mol L<sup>-1</sup> เพื่อที่จะใช้ในการศึกษาต่อไป

ตารางที่ 1 ลำดับการควบคุมระบบมัลติไซริงโฟลอินเจกชันอะนาลิซิส เพื่อการวิเคราะห์โบรไมด์

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



รูปที่ 2 แสดงผลการดูดกลืนแสงของ MB โดยเลือกใช้ Br<sup>-</sup> 0.3 mmol L<sup>-1</sup> โดยที่ ก.) แสดงความเข้มข้นของ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ข.) แสดงความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ใน สารละลาย BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> และ ค.) แสดงความเข้มข้น ของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ใน สารละลาย MB

ในปฏิกิริยาระหว่าง Br<sup>-</sup> และ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ใน กระแสตัวรับจะเกิดเมื่ออยู่ในสภาวะกรดเข้มข้น ดังนั้นเราจะเป็นที่ต้องศึกษาความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่จะเติมลงในสารละลาย BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> เพื่อให้ Br<sup>-</sup> เปลี่ยนให้อยู่ในรูปแก๊ส Br<sub>2</sub> มากที่สุด จะได้แพร่ผ่านเมมเบรนในแก๊สคิฟิวชัน ได้โดยในการทดลองนี้ได้ศึกษาความเข้มข้น

ของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ในช่วง 0 - 2 mol L<sup>-1</sup> จากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> มากขึ้นจะส่งผลต่อการเกิดแก๊ส Br<sub>2</sub> มากขึ้น ดังนั้นการฟอกจางสีของ MB จึงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น (รูปที่ 2ข) จากผลการวิจัยเลือก H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่ความเข้มข้น 1 mol L<sup>-1</sup> เนื่องจากเป็นความเข้มข้นที่ให้ค่าสัญญาณดีและ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> มีลักษณะไม่หนืดจนเกินไป หากใช้ความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> มากเกินไป อาจจะทำให้เกิดการกักต่อน้ำมันงานโลหะของระบบการไหลได้

## 2. การศึกษาองค์ประกอบของสารในส่วนของการกระแสตัวรับ (Acceptor stream)

ในกระแสตัวรับของแก๊สคิฟิวชัน ประกอบไปด้วย MB ใน H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> โดยจะเน้นพิจารณาในจุดที่การหยุดการไหลของกระแสตัวรับ (stopped-flow) เพื่อรับ Br<sup>-</sup> ที่ถูกเปลี่ยนเป็นแก๊ส Br<sub>2</sub> เพราะเราต้องการวิเคราะห์ในส่วนของการฟอกจางสีของ MB ดังนั้น Baseline จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ MB ในการทดลองนี้จะใช้ความเข้มข้นของ MB เท่ากับ 40 μmol L<sup>-1</sup> เพื่อจะได้ค่า Baseline ที่เหมาะสม (ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 1 - 1.2 a.u.) นอกจากนี้ได้มีการศึกษาอิทธิพลของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่เติมใน MB โดยได้ทำการศึกษาความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ในช่วง 0.5 - 2 mol L<sup>-1</sup> (รูปที่ 2ค) การมี H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ใน MB นั้นจะช่วยให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร ซึ่งหากไม่มี H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> แล้วค่าความยาวคลื่นที่

สามารถดูดกลืนแสงได้มากที่สุดของ MB จะอยู่ที่ 680 นาโนเมตร นอกจากนี้จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาระหว่าง Br<sub>2</sub> และ MB ในสภาวะที่มี H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วมากยิ่งขึ้น และสามารถหลีกเลี่ยงการรบกวนของสีที่อยู่ในตัวอย่างอีกด้วย จากผลการวิจัยจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ค่าการดูดกลืนแสงก็จะเพิ่มขึ้นด้วยอย่างต่อเนื่องเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการใช้ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่มีความเข้มข้นมากเกินไป เราจึงเลือกความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่เพียงพอกับการวิเคราะห์ ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ดี และสามารถในช่วงความเป็นเส้นตรงได้มาก ในการทดลองนี้เลือกใช้ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่ความเข้มข้น 1 mol L<sup>-1</sup> สำหรับการศึกษาในตอนต่อไป

### 3. การศึกษาผลของอัตราการไหลที่มีต่อระบบการวิเคราะห์

การศึกษาอัตราการไหลสำหรับส่วนของกระแสตัวให้และกระแสตัวรับในแก๊สดีฟฟิวชัน เป็นส่วนที่สำคัญเพราะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปของตัวที่จะวิเคราะห์ (Br) ให้อยู่ในรูปแบบของแก๊ส (Br<sub>2</sub>) ก่อนที่จะผ่านเข้าสู่เมมเบรนได้ เพราะแก๊สดีฟฟิวชันเป็นชิ้นงานที่ถูกออกแบบมาเพื่อใช้ในการแยกสารที่สนใจ (Br) ออกจากเมทริกซ์ของตัวอย่าง แต่สำหรับความไวในการวิเคราะห์นั้นเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์โดยตรง (เกิดปฏิกิริยาโดยตรงระหว่าง Br BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> และ MB) จะมีค่าน้อยกว่า ด้วยเหตุนี้ การศึกษาอัตราการไหลทั้งในส่วนกระแสตัวรับและกระแสตัวให้มีความสำคัญมากเพราะต้องการที่จะลดปัญหาดังที่กล่าวไป ในการใช้แก๊สดีฟฟิวชันจะมีการหยุดการไหลของกระแสตัวรับเพื่อที่จะสามารถรองรับ Br<sub>2</sub> ที่อยู่ในรูปแก๊สได้ทั้งหมดก่อนจะเคลื่อนที่ต่อไปยังหน่วยตรวจวัด

เมื่อ Br<sub>2</sub> ที่อยู่ในรูปแก๊สแพร่ผ่านเมมเบรนกระแสตัวรับจะหยุดไหลแล้วเกิดการฟอกจางสีของ MB ซึ่งจะเป็นการเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ได้มากขึ้น เนื่องจากเมื่อไม่มีการไหลในขณะเกิดปฏิกิริยาจะ

ส่งผลให้ท่อน โชนของตัวอย่างไม่เกิดการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น อาจกล่าวได้ว่าท่อน โชนไม่มีการเจือจางลงอันเนื่องมาจากการกระจายตัวของท่อน โชน และเมื่อ Br<sub>2</sub> เกิดปฏิกิริยากับ MB เสร็จสิ้นแล้วระบบจะทำการผลักท่อนผลิตภัณฑ์ไปยังหน่วยตรวจวัด จากการทดลองพบว่าอัตราการไหลของกระแสตัวรับตั้งแต่ 1-5 mL min<sup>-1</sup> ไม่ส่งผลต่อค่าสัญญาณ ดังนั้นในการทดลองนี้เลือกอัตราการไหลที่ 3 mL min<sup>-1</sup> สำหรับการศึกษาต่อไป

ในกระแสตัวรับ การศึกษาอัตราการไหลก็มีส่วนสำคัญเช่นกัน เพราะการเพิ่มอัตราการไหลจะทำให้ระยะเวลาในการเปลี่ยน Br<sup>-</sup> ให้กลายเป็น Br<sub>2</sub> เพื่อผ่านเมมเบรนลดน้อยลง ในการทดลองนี้จะทำการศึกษาในช่วง 0.3 - 3 mL min<sup>-1</sup> (อัตราการไหลโดยรวมใน gas-diffusion unit จะมีค่าเป็น 2 เท่า เพราะมีการผสมกันของตัวอย่างและ BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> จากการทดลองพบว่าค่าสัญญาณที่สูงสุดเมื่อใช้อัตราการไหลต่ำที่สุด และค่าสัญญาณจะลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการไหล อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาขนาดของสัญญาณและความเร็วในการวิเคราะห์จะเลือกอัตราการไหลสำหรับการ Preconcentration ในกระแสตัวให้ที่ 1 mL min<sup>-1</sup>

### 4. การศึกษาผลของปริมาณของตัวอย่าง

ปริมาณของตัวอย่างที่นำมาใช้ศึกษาเป็นส่วนที่สำคัญสำหรับระบบ MSFIA ซึ่งการเพิ่มปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาสามารถเพิ่มความไวในการวิเคราะห์ได้ด้วย เพราะเรามีการหยุดการไหลในส่วนของกระแสตัวรับเพื่อ Preconcentration

โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปริมาณของตัวอย่างในช่วง 0.25 - 3 mL และพบว่าเมื่อปริมาณของตัวอย่างเพิ่มขึ้น ขนาดของสัญญาณจะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน แต่การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจะเป็นการเพิ่มเวลาสำหรับการวิเคราะห์ด้วย เมื่อพิจารณาทั้งสองปัจจัยนี้ร่วมกันจะเลือกการศึกษารวมกันของตัวอย่างที่ 1 mL



5. ความสามารถในการวิเคราะห์

ในระบบการวิเคราะห์นี้ สามารถให้สมการเส้นตรง คือ  $y = 0.0194x + 0.0159$  ซึ่งเป็นการสร้างจากค่าความเข้มข้นของโบรไมด์ในช่วง  $1 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  และค่าการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $r^2$ ) คือ 0.994 มีค่าความเที่ยงคือ 3.1% (%RSD ของโบรไมด์ที่ความเข้มข้น  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $n=10$ ) มีค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ ( $3\sigma$ ) คือ  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างโบรไมด์ได้ 12 ตัวอย่าง ในหนึ่งชั่วโมง

6. การศึกษาตัวรบกวนสำหรับระบบการวิเคราะห์

ในส่วนนี้จะพิจารณาความสามารถของตัวรบกวนที่จะส่งผลต่อระบบการวิเคราะห์ในที่นี้ จะใช้  $\text{Br}^-$  ความเข้มข้น  $0.3 \text{ mmol L}^{-1}$  เป็นตัวแทนในการศึกษา ซึ่งจะพิจารณาโดยเมื่อเติมตัวรบกวนในสารมาตรฐาน  $\text{Br}^-$  แล้วให้ค่าการดูดกลืนแสงจะไม่เกิน  $\pm 5\%$  ของสารมาตรฐาน  $\text{Br}^-$  โดยตัวรบกวนที่จะศึกษาดังต่อไปนี้ เป็นไอออนที่สามารถพบได้ทั่วไปในน้ำประกอบไปด้วย  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  และ  $\text{SO}_4^{2-}$  จะเกิดการรบกวนการวิเคราะห์เมื่อมีความเข้มข้นเป็น 500 เท่าของ  $\text{Br}^-$   $\text{Cl}^-$  ซึ่งเป็นไอออนหลักที่มีอยู่ในน้ำทะเล พบว่าจะรบกวนเมื่อมีความเข้มข้น 250 เท่าของ  $\text{Br}^-$  และสุดท้าย  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  และ  $\text{NO}_2^-$  รบกวนการวิเคราะห์โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงมากกว่า 5% ของ  $\text{Br}^-$

7. การประยุกต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่าง

เมื่อนำระบบ MSFIA ร่วมกับแก๊สดีฟิวชันมาใช้วิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ ประกอบด้วย น้ำประปา น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ และน้ำทะเลที่ถูกเจือจางไป 50 เท่า โดยการวิเคราะห์น้ำทะเลจะใช้การวิเคราะห์ด้วยกราฟมาตรฐาน  $\text{Br}^-$  ที่เตรียมใน  $\text{NaCl } 50 \text{ mmol L}^{-1}$  เพื่อให้ห้องประกอบของกราฟมาตรฐานมีความใกล้เคียงกับตัวอย่างมากที่สุด (matrix match calibration) ผลการ

วิเคราะห์แสดงในตารางที่ 2 โดยได้วิเคราะห์ทั้งมีการเติมโบรไมด์และไม่เติมโบรไมด์ พบว่าค่าร้อยละการได้กลับคืนของการเติมโบรไมด์โดยอยู่ในช่วงของ 90-106 แสดงว่าองค์ประกอบต่างๆ ในตัวอย่างที่ทำการศึกษาไม่รบกวนต่อระบบการวิเคราะห์  $\text{Br}^-$

ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์  $\text{Br}^-$  ในตัวอย่างน้ำ โดยใช้ระบบ MSFIA ร่วมกับแก๊สดีฟิวชัน

ตัวอย่าง	$\text{Br}^-$ ที่เติม ( $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )	$\text{Br}^-$ ที่พบ ( $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )	การได้กลับคืน ของ $\text{Br}^-$ (%)
น้ำประปา	0	<LOD	-
	1	0.96±0.05	96
	2	2.13±0.03	106
น้ำจากแหล่งน้ำธรรมชาติ	0	<LOD	-
	1	1.00±0.08	100
น้ำทะเล (เจือจาง 50 เท่า)	0	1.82±0.03	-
	1	2.72±0.09	90
	2	3.65±0.03	92

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ ได้มีการพัฒนาวิธีการอัตโนมัติสำหรับการวิเคราะห์  $\text{Br}^-$  ที่อยู่ในตัวอย่างน้ำ โดยจะทำให้  $\text{Br}^-$  ให้กลายเป็นสารระเหย  $\text{Br}_2$  ก่อนที่จะมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรี  $\text{Br}^-$  ในตัวอย่างน้ำจะเกิดปฏิกิริยากับ  $\text{BrO}_3^-$  ใน  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ให้อยู่ในรูปของแก๊ส  $\text{Br}_2$  และจะแยกออกจากเมทริกซ์โดยการระเหยผ่านเมมเบรน จากนั้นจะไปทำปฏิกิริยากับ MB ใน  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เพื่อฟอกจางสี โดยความสามารถในการฟอกจางสีเมทิลีนบลู่นั้นจะขึ้นกับปริมาณของโบรไมด์ที่อยู่ในตัวอย่าง

ระบบ MSFIA เป็นระบบอัตโนมัติ ซึ่งสามารถนำมาทำงานร่วมกับแก๊สดีฟิวชัน สำหรับการแยก  $\text{Br}^-$  ออกจากตัวอย่างน้ำ มีการจะหยุดไหลในกระแสตัวรับเพื่อเพิ่มระยะเวลาให้  $\text{Br}_2$  มีการแพร่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น วิธีการที่พัฒนานี้ประสบความสำเร็จในการตรวจวัด  $\text{Br}^-$  ในตัวอย่างน้ำต่างๆ โดยผลที่ได้จากการร้อยละการได้กลับคืนของการเติม  $\text{Br}^-$  มีค่ายอมรับได้

**กิตติกรรมประกาศ**

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

**เอกสารอ้างอิง**

Andrei R. Timerbaeva, Keiichi Fukushib, Takashi Miyadoc, Nobuhiro Ishiob, Keiitsu Saito, Shoji Motomizu. 2002. 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*. 888: 309–319.

Camelia Henríquez, Burkhard Horstkotte, Víctor Cerdà. 2012. Conductometric determination of ammonium by a multisyringe flow injection system applying gas diffusion. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1–17.

Cerdà V., Estela J.M., Forteza R., Cladera A., Becerra E., Altimira O., Sitjar P. 1999. Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances. *Talanta* 50: 695-705.

Faina Gelman, Ludwik Halicz. 2011. High-precision isotope ratio analysis of inorganic bromide by continuous flow MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*. 307: 211– 213.

Frank W. Sollo, Thurston E. Larson, and Florence F. McGurk. *Colorimetric Methods for Bromine*. *Environmental Science & Technology*. (240-246).

Kanchana Uraisina, Toshio Takayanagia, Mitsuko Oshimaa, Duangjai Nacaprichab, Shoji Motomizua. 2006. Kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bromide in seawater. *Talanta*. 60: 951-956.

Kazuaki Ito, Ryosuke Nomura, Takuya Fujii, Masahito Tanaka, Tomoaki Tsumura, Hiroyuki Shibata, Takeshi Hirokawa. 2012. Determination of nitrite, nitrate, bromide, and iodide in seawater by ion chromatography with UV detection using dilaurylidimethylammonium-coated monolithic ODS columns and sodium chloride as an eluent. *Anal Bioanal Chem*. 404: 2513-2517.

Ruiqi Wanga,b, Nani Wangb, Mingli Yec, Yan Zhub. 2012. Determination of low-level anions in seawater by ion chromatography with cycling-column-switching. *Journal of Chromatography A*. 1265: 186-190.

Shigetoshi Kagea, Keiko Kudob, Hideaki Ikedaa, Akira Tsujitaa, Noriaki Ikedab. 2005. Determination of bromide in whole blood and urine from humans using gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 817: 335–339.

Takashi Katsu, Katsushi Furuno, Syoichi Yamashita, Hiromu Kawasaki, Yutaka Gomita, Yoko Ohtsuka, Shunsuke Ohtahara. 1995. Ion-selective electrode for serum bromide assay in patients with epilepsy. *Clinica Chimica Acta*. 234: 157-161.

The Department of Biochemistry, Royal Perth

Hospital, Perth, Western Australia. 1967.

Simple colorimetric method for the  
determination of bromide in urine. J. clin.

Path. 20: 300.

V Cerdà, J.M Estela, R Forteza, A Cladera, E

Becerra, P Altamira, P Sitjar. 1999. Flow  
techniques in water analysis. Talanta. 50:

695.