

Thesis Title	Development of Flow Systems Using a Soap Bubble for Determination of Some Gaseous Analytes	
Author	Mr. Tinakorn Kanyanee	
Degree	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
Thesis Advisory Committee	Dr. Jaroon Jakmune	Chairperson
	Prof. Dr. Kate Grudpan	Member
	Prof. Dr. Purnendu K. Dasgupta	Member

ABSTRACT

Spherical soap bubbles and planar soap solution films were studied for their analytical applications, taking advantage of the extreme thinness of such films, the ability to dissolve solutes regardless of polarity and ease of fabrication.

Soap bubbles can be created from small amounts of liquid and provide relatively high surface area per unit liquid volume. A device was set up to prepare and hold a stationary spherical soap bubble. The arrangement was studied as a gas sampling interface. A spherical soap bubble was made under computer control: A fixed volume of 2% v/v Triton X-100 (TX-100) was delivered to the annular tubular bubble head by a solenoid valve. A measured amount of gas was then delivered to form the bubble. The bubble could be formed reproducibly (diameter 41.7 ± 0.8 mm, 1.9 % rsd. (n=74)) and maintained without breakage for more than 10 minutes by keeping the relative humidity in the bubble chamber high. The soap bubble film

thickness depends on time and on the precise location where it is measured. The measured thickness at an “equatorial” location 5 minutes after the bubble was first formed was measured to be $1.6 \pm 0.2 \mu\text{m}$.

A theoretical model was developed for the measured conductance of the bubble across polar cap electrodes given the bubble dimensions and the specific conductance of the film forming solution. The specific conductance of the film forming solution was deliberately varied by adding H_2SO_4 ; the measured conductance of the soap bubble agreed well with those calculated from the theoretical model. The conductance does decrease with time because the bubble film gradually becomes thin as liquid accumulates as a drop at the bottom of the bubble. However, this behavior is reproducible and it is possible to get reproducible data at fixed time windows. We were also able to use the soap bubble as a flow-through cell by placing a drain tube at the bottom of the bubble. A soap solution was pumped continuously after forming the initial bubble, this basically resulted in flow across the bubble surface, and the conductance was continuously monitored. Injection of sulfuric acid in the flow stream resulted in well defined conductance peaks.

The soap bubble, composed of a thin soap film, was used as the sampling interface for SO_2 gas determination. Hydrogen peroxide (0.3% v/v) was added to the bubble making solution. Sulfur dioxide gas, down to sub-parts per million by volume (ppmv) levels, was made to flow around the bubble whereupon it was captured by the bubble efficiently and converted to H_2SO_4 , raising the conductance of the bubble. Gas sampling rate did influence the gas capture efficiency by the soap bubble.

However, at the desired flow rate of 350 mL/min, the conductance signal increased linearly with sampling time. The bubble conductance signal at a specific time (10 min of sampling) vs the known SO₂ concentration, (measured by capture in a bubbler, oxidation to sulfate and measurement by ion chromatography) was linear from the detection limit (LOD, calculated from 3 times of S/N of blank to be 37 ppbv) up to several ppmv. With SO₂ being sampled for only 30 s, although the LOD is higher, a linear response was observed and this can be developed to be a near real time analysis system. Sequential injection architecture can provide full automation of such a system.

In separate experiments, TX-100 soap solution was used to make planar soap films manually on a plastic frame. Such films were used to study the permeation of both enantiomers of α -pinene in vapor form in a flow system. The soap film separated a chamber into 2 compartments, donor and receptor. The influence of composition of the soap solution, placement of the soap film, and gas flow direction, were investigated. A soap film composed of 10% glycerol and 5% TX-100 with horizontal placement and the donor chamber being the bottom chamber resulted in the longest lasting bubbles. Two enantiomeric forms (+ and -) of chiral α -pinene vapor, generated by gravimetrically calibrated diffusion tubes were used for investigating differential permeation through the film. After the soap film was manually put in place, the α -pinene vapor was allowed to flow through the donor side for 1 min. The α -pinene permeated across the soap film were collected by sampling with 100- μ m polydimethylsiloxane (PDMS) coated solid phase micro extraction (SPME) fibers for 30 s. The collected material was then analyzed by gas chromatography on a Cyclosil

B chiral column capable of resolving the two enantiomers after first calibrating the SPME/GC collection/analysis process with known α -pinene vapor concentrations under the same sampling conditions as in the soap film permeation cell. This enabled calculation of absolute transfer flux and separation factors. Concentrations of TX-100 in the soap film were varied over a concentration range of 0.05-5 % v/v. The higher the TX-100 content, the higher was the transport flux of α -pinene across soap film. These results support a transport mechanism where α -pinene dissolves in the TX-100 micelle and is diffusively transported by the concentration gradient across the soap film to the receptor side. When the soap film was modified by incorporating α -cyclodextrin, differential transport of the + and - chiral α -pinene enantiomers was observed. The separation factor of the two forms of α -pinene increased with increasing α -cyclodextrin content in soap solution. A soap film barrier containing a selector host is thus a promising tool for separation, especially of isomeric/enantiomeric gases or vapors.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การพัฒนาระบบการไหลที่ใช้ฟองสบู่สำหรับการหาปริมาณสาร
บางชนิดในสถานะแก๊ส

ผู้เขียน นายทินกร กัญยานี

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

อาจารย์ ดร. จรูญ	จักร์มณี	ประธานกรรมการ
ศาสตราจารย์ ดร. เกตุ	กรุดพันธ์	กรรมการ
ศาสตราจารย์ ดร. เพอเนนดู	เค ดาสกุพตา	กรรมการ

บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษากการสร้างฟองสบู่แบบรูปทรงกลมและแบบฟิล์มแบนราบ เพื่อประยุกต์ทางเคมีวิเคราะห์ โดยอาศัยข้อดีของฟิล์มซึ่งบางมาก มีความสามารถในการละลายตัวถูกละลายทั้งที่มีขั้วและไม่มีขั้วและสามารถสร้างขึ้นได้ง่าย

ฟองสบู่ถูกสร้างขึ้นจากของเหลวปริมาณน้อย ซึ่งให้พื้นที่ผิวต่อปริมาตรของของเหลวที่สูง ได้จัดตั้งอุปกรณ์สำหรับสร้างฟองสบู่รูปทรงกลม และใช้สำหรับศึกษาเป็นอุปกรณ์เก็บตัวอย่างก๊าซ ฟองสบู่รูปทรงกลมถูกสร้างขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุม กล่าวคือ 2% โดยปริมาตรของไตรตัน เอกซ์-100 ถูกผลักดันด้วยโซลินอยด์วาล์วเข้าสู่หัวสร้างฟองสบู่ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อซ้อนกัน จากนั้นจะปล่อยก๊าซที่วัดปริมาตรแน่นอนแล้วเข้าไปเพื่อสร้างฟองสบู่ ฟองสบู่สามารถสร้างขึ้นอย่างแม่นยำ (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 41.7 ± 0.8 มิลลิเมตร, 1.9 % rsd. (n=74)) และสามารถรักษาไม่ให้แตกได้เป็นเวลานานกว่า 10 นาทีโดยเก็บไว้ในภาชนะที่มีความชื้นสูง ได้ทำการความหนาของฟิล์มของฟองสบู่ซึ่งขึ้นกับเวลา และตำแหน่งที่วัด ความหนาของฟิล์มที่วัดได้ที่บริเวณกลางฟองภายหลังจากการสร้างขึ้น 5 นาทีมีค่า 1.6 ± 0.2 ไมโครเมตร

ได้พัฒนาต้นแบบทางทฤษฎีสำหรับการหาค่าการนำไฟฟ้าของฟองสบู่โดยมีขั้วไฟฟ้าอยู่ที่ตำแหน่งตรงข้ามของฟองสบู่ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับขนาดของฟองสบู่และค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของสารละลายที่ใช้สร้างฟิล์มฟองสบู่ นั้น ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของสารละลายที่ใช้สร้างฟิล์มเปลี่ยนแปลงตามกรดซัลฟิวริกที่เติมลงไป ค่าการนำไฟฟ้าของฟองสบู่ที่วัดได้จากการทดลองสอดคล้องกับค่าที่คำนวณได้จากต้นแบบทางทฤษฎี ค่าการนำไฟฟ้าลดลงตามเวลาเนื่องจากฟิล์มของฟองสบู่ค่อยๆบางลง เนื่องจากสารละลายสบู่มาสะสมเป็นหยดที่บริเวณด้านล่างของฟองสบู่ อย่างไรก็ตามพฤติกรรมดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างแม่นยำและมีความเป็นไปได้ที่จะได้ข้อมูลจากการวัดที่มีแม่นยำเช่นกันในช่วงเวลาการวัดเดียวกัน ฟองสบู่ยังสามารถใช้เป็นเซลล์แบบไหลผ่านด้วยการวางท่อระบายไว้ด้านล่างของฟองสบู่ ภายหลังจากการสร้างฟองสบู่ขึ้นมาครั้งแรกสารละลายสบู่จะถูกผลักอย่างต่อเนื่องให้ไหลผ่านผิวของฟองสบู่และทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง เมื่อฉีดกรดซัลฟิวริกลงในกระแสน้ำของสารละลายดังกล่าว ทำให้ได้ฟีกของค่าการนำไฟฟ้าที่สามารถใช้งานได้

ได้ใช้ฟองสบู่ซึ่งอยู่ในรูปของฟิล์มบางเป็นอุปกรณ์เก็บตัวอย่างและ วิเคราะห์ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เมื่อใส่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (0.3% v/v) ในสารละลายสบู่ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในระดับความเข้มข้นหนึ่งในล้านส่วนโดยปริมาตร(พีพีเอ็มวี) ที่ถูกปล่อยลงรอบๆ ฟองสบู่จะถูกจับไว้ในฟองสบู่อย่างมีประสิทธิภาพและถูกเปลี่ยนเป็นกรดซัลฟิวริก ทำให้การนำไฟฟ้าของฟองสบู่สูงขึ้น อัตราการไหลของก๊าซตัวอย่างมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของการจับก๊าซบนผิวของฟองสบู่ อย่างไรก็ตามที่อัตราการไหลที่ใช้คือ 350 มิลลิลิตรต่ออนาที ค่าสัญญาณการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงกับเวลาการเก็บตัวอย่าง สัญญาณของค่าการนำไฟฟ้าที่เวลาจำเพาะ (10 นาทีของเวลาการเก็บตัวอย่าง) กับความเข้มข้นที่ทราบแน่นอนของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (ซึ่งวัดโดยการจับก๊าซในสารละลายแล้วออกซิไดซ์เป็นซัลเฟตและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไอออน โครมาโตกราฟี) มีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงตั้งแต่ขีดจำกัดการตรวจวัด (คำนวณจาก 3 เท่าของสัญญาณของสารตัวอย่างแบบลบล้างเท่ากับ 37 พีพีเอ็มวี) จนถึงหลายพีพีเอ็มวี ด้วยการเก็บตัวอย่างก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นเวลาเพียง 30 วินาที แม้ว่าจะให้ค่าขีดจำกัดการตรวจวัดที่สูงกว่า แต่ก็ยังมีความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง ซึ่งสามารถพัฒนาไปสู่ระบบวิเคราะห์แบบใกล้เคียงเวลาจริงได้ ประกอบกับประสิทธิภาพของซีควอนเซียลอินเจกชัน ซึ่งเอื้อต่อการพัฒนาเป็นระบบวิเคราะห์อัตโนมัติแบบเต็มรูปแบบได้

ในอีกการทดลองหนึ่งซึ่งสารละลายสบู่ไตรตัน เอกซ์-100 ถูกใช้ทำฟิล์มแบบแบนราบบนกรอบพลาสติกด้วยมือ ฟิล์มดังกล่าวถูกนำมาใช้ศึกษาการซึมผ่านของสารอีแนนซิโอเมอร์

ของอัลฟาไพไนน์ในรูปของไอระเหยในระบบการไหล फिल्मของสบู์แยกช่องศึกษาการซึมผ่าน ออกเป็นสองส่วน กล่าวคือ ด้านให้ และด้านรับ ได้ทำการศึกษาผลของส่วนประกอบของ สารละลายสบู์ การจัดวางของฟิล์มสบู์และทิศทางของการไหลของก๊าซ พบว่าฟิล์มสบู์ซึ่ง ประกอบด้วย 10% กลีเซอรอล และ 5% ไตรตัน เอกซ์-100 ด้วยการจัดวางฟิล์มในแนวนอนและ ด้านให้เป็นส่วนล่างของช่องศึกษาการซึมผ่านจะทำให้ฟิล์มสบู์อยู่ได้นานที่สุด ไอระเหยของทั้ง สองรูปอีแนนซิโอเมอร์ (+ และ -) ของอัลฟาไพไนน์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน จะถูกผลิตขึ้นโดย ใช้ท่อการแพร่ และถูกใช้ในการศึกษาการซึมผ่านสัมพัทธ์ผ่านฟิล์มดังกล่าว หลังจากสร้างฟิล์มสบู์ ขึ้นแล้ว ไอระเหยของอัลฟาไพไนน์จะถูกปล่อยผ่านด้านให้เป็นเวลา 1 นาที อัลฟาไพไนน์ที่ซึม ผ่านข้ามฟิล์มสบู์จะถูกสุ่มตัวอย่างด้วยเส้นใยของโซลิดเฟสไมโครเอกแทรกชัน (เอสพีเอ็มอี) ขนาด 100 ไมโครเมตร ที่เคลือบด้วยโพลีไดเมทิลซิลอกเซน เป็นเวลา 30 วินาที หลังจากนั้นจึง วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟด้วยคอลัมน์แบบโครอล โซโคลซิล บี ซึ่ง สามารถแยกสารทั้งสองรูปอีแนนซิโอเมอร์ โดยที่ได้ทำมาตรฐานกระบวนการเก็บตัวอย่างและ วิเคราะห์มาแล้ว โดยใช้ไอระเหยของอัลฟาไพไนน์ซึ่งทราบความเข้มข้นแน่นอนภายใต้สภาวะการ เก็บตัวอย่างและการวิเคราะห์ที่เหมือนกันกับการศึกษาในช่องศึกษาการซึมผ่าน ทำให้สามารถ คำนวณฟลักซ์สัมบูรณ์ของการถ่ายโอน และตัวแปรการแยกได้ พบว่ายิ่งปริมาณของไตรตัน เอกซ์- 100 มีค่าสูง ค่าฟลักซ์การถ่ายโอนสัมบูรณ์ของอัลฟาไพไนน์ข้ามฟิล์มสบู์ก็มีค่าสูง ผลดังกล่าว สนับสนุนกลไกการถ่ายโอนซึ่งอัลฟาไพไนน์ละลายในไมเซลล์ของไตรตัน เอกซ์-100 และ เคลื่อนย้ายด้วยความแตกต่างของความเข้มข้นข้ามผิวฟิล์มสบู์ไปยังด้านรับ ได้ศึกษาการถ่ายโอน ของรูปอีแนนซิโอเมอร์บวกและลบในฟิล์มสบู์ที่ถูกดัดแปลงด้วยการเติมอัลฟาไซโคลเดคซ์ทริน ค่า ตัวแปรการแยกของอัลฟาไพไนน์ทั้งสองรูปแบบเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของอัลฟาไซโคลเดคซ์ทริน ในสารละลายสบู์ ชั้นของฟิล์มสบู์ซึ่งมีตัวเลือกภายในจึงเป็นเครื่องมือที่มีความหวังสำหรับการ แยกก๊าซหรือไอระเหยที่เป็นไอโซเมอร์หรืออีแนนซิโอเมอร์