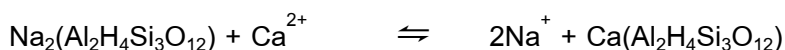


## บทที่ 5

### ไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี (Ion Exchange Chromatography)

ไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีคือวิธีการวิเคราะห์แขนงหนึ่งของลิวิดโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ โดยอาศัยหลักการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนในสารละลายกับไอออนในของแข็งที่สัมพันธ์กับสารละลายนั้น ซึ่งของแข็งนั้นไม่ละลายในสารละลาย ของแข็งที่นำมาใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนมีหลายชนิดทั้งที่มีอยู่ตามธรรมชาติและที่สังเคราะห์ขึ้น สารแลกเปลี่ยนไอออนตามธรรมชาติ คือ อะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ถูกค้นพบโดยนักเคมีเกษตรชาวอังกฤษ 2 ท่าน คือ Thomson และ Way ค้นพบจากการศึกษาการแลกเปลี่ยนไอออนในดิน จากนั้นได้มีการสังเคราะห์สารประเภทนี้ขึ้นโดยใช้อะลูมิเนียมและซิลิเกตทำให้เกิดสารประกอบโซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีชื่อเรียกว่า ซีโอไลต์ (Zeolite) สารซีโอไลต์จึงจัดเป็นสารสังเคราะห์ทางอินทรีย์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งนิยมใช้ในการแก้กระด้างให้เป็นน้ำอ่อน แคลเซียมและแมกนีเซียมที่เป็นสาเหตุของความกระด้างจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับโซเดียม



การแลกเปลี่ยนนี้สามารถทำกลับให้มาอยู่ในสภาพเดิม และนำไปใช้ได้อีกโดยนำสารที่ถูกแลกเปลี่ยนไอออนแล้วมาล้างด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น

ต่อมาได้มีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาสารที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนให้ได้มากชนิดขึ้นจนสามารถสังเคราะห์สารอินทรีย์ที่เป็นโพลีเมอร์ ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้เรียกว่าเรซิน (resin) การนำเรซินสังเคราะห์มาบรรจุในคอลัมน์เพื่อทำการวิเคราะห์ตามเทคนิคของโครมาโตกราฟีได้กระทำขึ้นเป็นครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Adams และ Holmes ในปี ค.ศ. 1935 การใช้เรซินสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนก้าวหน้ากว่าการใช้ซีโอไลต์มาก เพราะในการสังเคราะห์เรซินสามารถทำให้มีหมู่ธาตุที่มีโพลาริตีต่างๆ เข้าไปอยู่ในเรซินได้ ซึ่งทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดได้ทั้งที่เป็นแคทไอออนและแอนไอออน นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ให้เรซินมีโครงสร้างต่างๆ กันได้มากมาย ทำให้สามารถเลือกใช้เรซินชนิดต่างๆ ได้ตามความ

ไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีสามารถใช้ได้อย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์ไอออนของสารอนินทรีย์ และสารอินทรีย์จำพวกกรดอะมิโนหรือสารอินทรีย์ที่สามารถแสดงประจุ การวิเคราะห์สามารถประยุกต์ใช้ได้ 3 วิธี คือ การทำให้บริสุทธิ์ (purification) การทำให้เข้มข้น (concentration) และการทำให้แยกออกจากกันเป็นส่วนๆ (fractionation) เรซินที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถทำให้กลับมาอยู่ในสภาพเดิมได้โดยผ่านตัวทำละลายที่เหมาะสมลงในคอลัมน์ เรียกว่า การทำ regeneration

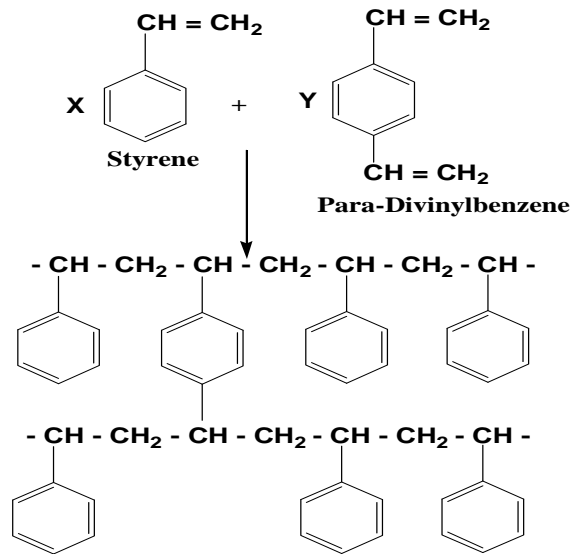
### ชนิดของเรซินและการสังเคราะห์

(Preparation and Types of Ion Exchange Resins)

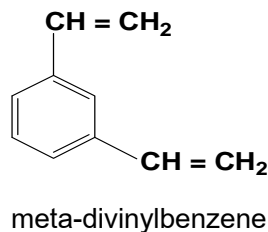
ไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซิน คือ สารโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการทำโพลีเมอร์ไรซ์สารอินทรีย์ต่อไปนี้

- Styrene + divinylbenzene
- Polymethacrylate
- Methacrylic acid + divinylbenzene
- Acrylic acid + divinylbenzene

การโพลีเมอร์ไรซ์สามารถทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์เชื่อมโยงกันได้หลายแบบ (cross-linking) ทำให้ได้เรซินที่มีคุณสมบัติต่างๆ กัน เรซินที่นิยมใช้กันทั่วๆ ไปคือ เรซินที่เตรียมจากการโพลีเมอร์ไรซ์สารสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีน

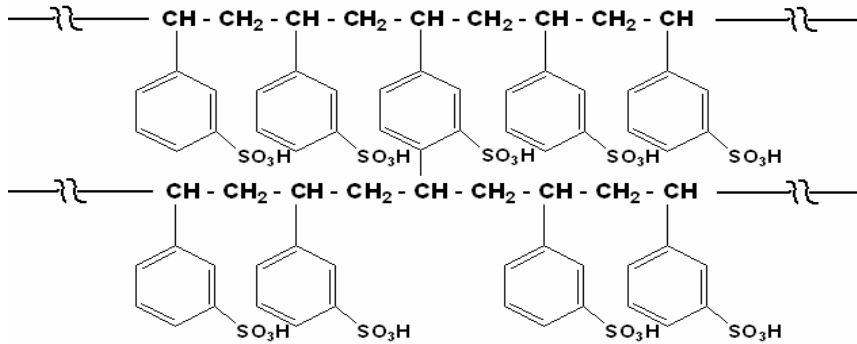


การเกิดโพลีเมอร์ไร้ซของสารตามปฏิกิริยาข้างบนสามารถเกิดได้ทั้ง 3 ทิศทาง องศาของการเชื่อมโยงกัน (degree of cross linking) ของโพลีเมอร์สามารถควบคุมได้โดยควบคุมอัตราส่วนของไดไวนิลเบนซีนกับสไตรีน (อัตราส่วน Y / X) ตามปกติจะใช้ 1 โมลของไดไวนิลเบนซีนต่อ 11 โมลของสไตรีน นอกจากจะใช้พารา-ไดไวนิลเบนซีนแล้วอาจใช้เมตา-ไดไวนิลเบนซีนก็ได้



เรซินที่เตรียมได้จะแสดงคุณสมบัติอย่างไรขึ้นอยู่กับหมู่ธาตุ (functional group) ที่นำเข้าไปในอะโรมาติกนิวเคลียส ดังนั้น เรซินที่ใช้ในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีสามารถแบ่งตามคุณสมบัติของหมู่ธาตุที่ใส่เข้าไปได้ 2 ชนิด คือ

1. ชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Cation exchangers) เรซินชนิดนี้จะมีหมู่ธาตุที่เป็นกรดอยู่ในอะโรมาติกนิวเคลียส เตรียมได้โดยนำกรดซัลฟูริกทำปฏิกิริยากับโพลีเมอร์ของสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีน หมู่  $-SO_3H$  จะเข้าไปอยู่ในโพลีเมอร์ ทำให้ได้เรซินที่สามารถ

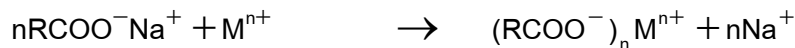


รูปที่ 5.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน

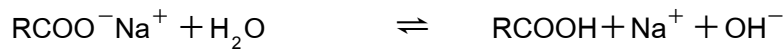
เรซินที่เตรียมได้ชนิดนี้มีคุณสมบัติที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน  $H^+$  กับ แคทไอออนอื่น ๆ ได้ดี จัดเป็นแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์ที่แรง (strong cation exchangers) ยังมีแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์ชนิดอื่นๆ อีกมาก ซึ่งเป็นเรซินที่แตกต่างกันที่หมู่ฟังก์ชันนอลที่มีฤทธิ์เป็นกรดเตรียมได้โดยทำปฏิกิริยาเคมีแบบแทนที่ระหว่างหมู่ฟังก์ชันนอลกับโพลีเมอร์เช่นกัน หมู่ของกรดที่ใช้เป็นหมู่ฟังก์ชันนอล ได้แก่

Carboxylic acid	— COOH
Phosphonic acid	— $PO_3H^-$ or — $PO_3H_2$
Phosphinic acid	— $HPO_2H^-$ or — $HPO_2H_2$
Phenolic	— OH
Arsonic acid	— $AsO_3H^-$ or — $AsO_3H_2$
Selenonic acid	— $SeO_3H$

แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์ที่ได้จากหมู่ของกรดเหล่านี้จะมีความแรงน้อยกว่าหมู่  $-SO_3H$  จึงจัดเป็นแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์ที่อ่อน (weak cation exchangers) ความแรงของหมู่กรดแต่ละชนิดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดนั้น ๆ และ pH ของ



เนื่องจากเรซินที่อยู่ในรูปของเกลือโซเดียมมีลักษณะเป็นเกลือของกรดอ่อนที่สามารถเกิดไฮโดรไลซิสได้ ดังนั้น ถ้าใช้น้ำกลั่นล้างเรซินจะทำให้เรซินเกิดไฮโดรไลซิสกลับมาอยู่ในรูปของกรดอ่อนที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคทไอออนต่ำ

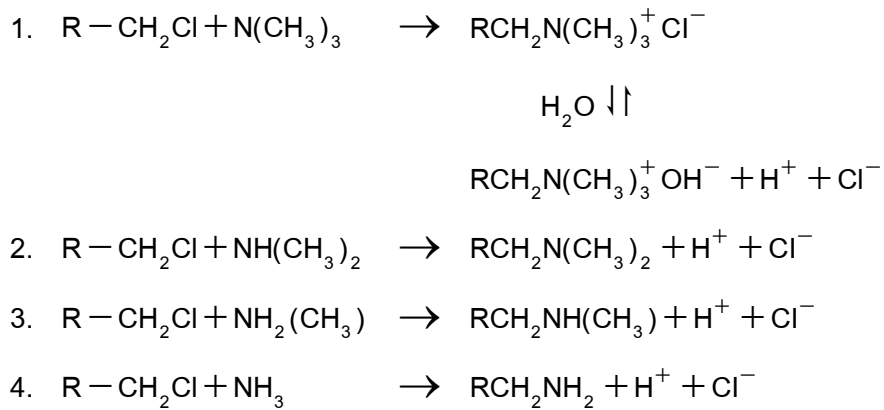


(R แทนด้วยโพลีเมอร์ของเรซิน)

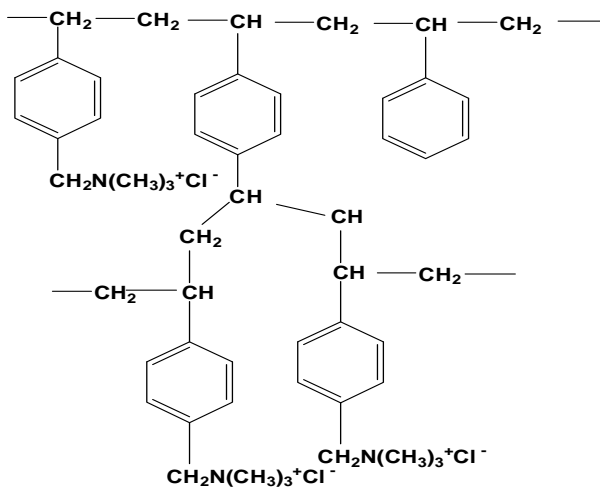
แสดงว่า ถ้าต้องการให้แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์ชนิดอ่อนสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนแคทไอออนได้ดีควรทำในสารละลายที่เป็นเบส หรือทำเรซินให้อยู่ในรูปของเกลือโซเดียม จะเห็นว่า เรซินชนิดแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์มีได้ 2 รูป คือที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  (Hydrogen form) และในรูปของ  $Na^+$  (Sodium form)

## 2. ชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน (Anion exchangers)

เรซินชนิดนี้จะมีหมู่ธาตุที่เป็นเบสอยู่ในอะโรมาติกนิวเคลียส เตรียมได้โดยทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ของเบสกับโพลีเมอร์ของโพลีสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีนที่ถูกทำคลอโรเมทิลเลต (chloro methylate) แล้ว ถ้ากลุ่มของเบส คือ quaternary amine group ( $-CH_2N(CH_3)_3^+$ ) เรซินที่เตรียมได้จะมีฤทธิ์เป็นเบสแก่ เรียกว่า แอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์ชนิดแก่ (Strong anion exchangers) จะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแอนไอออนได้ดี ถ้ากลุ่มของเบสเป็น tertiary และ secondary amine ( $-CH_2NH(CH_3)_2^+$ ,  $-CH_2NH_2(CH_3)^+$ ) ความแรงของเบสจะลดน้อยลงตามลำดับ จัดเป็นเรซินที่มีความแรงขนาดกลาง (Moderately basic anion exchangers) แต่ถ้ากลุ่มของเบส คือ อะมีน ( $-NH_2$ ) จะมีความเป็นเบสต่ำมากจัดเป็นเรซินชนิดอ่อน (Weak anion exchangers) ปฏิกิริยาในการเตรียมมีดังนี้

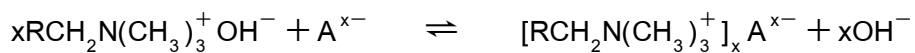
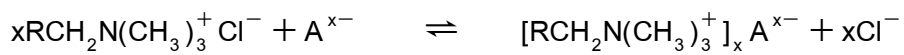


โครงสร้างเรซินที่เตรียมได้มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 5.2



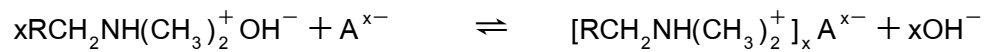
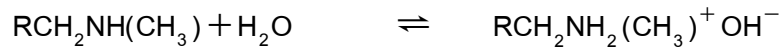
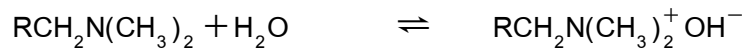
รูปที่ 5.2 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน

เรซินที่เตรียมได้ตามปฏิกิริยาที่ 1 เป็นชนิดที่มีความเป็นเบสมาก สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแอนไอออนต่างๆ ได้ดีโดยไม่ขึ้นกับอยู่ pH ของสารละลาย

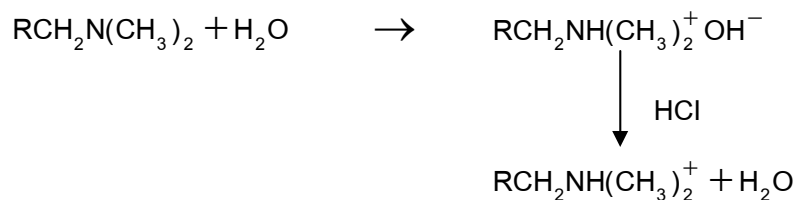


$A^{x-}$  คือแอนไอออนต่าง ๆ เช่น  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ฯลฯ

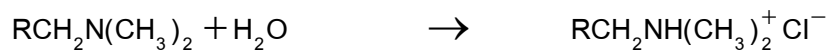
เรซินที่เตรียมได้ตามปฏิกิริยาที่ 2 และ 3 มีความเป็นเบสปานกลาง เมื่ออยู่ในสารละลายของน้ำจะเกิดการแตกตัวได้  $\text{OH}^-$  ที่สามารถแลกเปลี่ยนกับแอนไอออนตัวอื่นได้



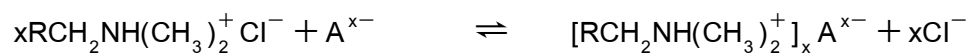
การแตกตัวของเรซินเพื่อให้  $\text{OH}^-$  สำหรับแลกเปลี่ยนไอออนกันนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย สารละลายที่มี pH สูง (เป็นเบส) จะทำให้เรซินแตกตัวได้น้อย ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าน้อย ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดจะทำให้เรซินแตกตัวได้  $\text{OH}^-$  ได้ดี และได้เรซินที่อยู่ในรูปของเกลือที่มีการแตกตัวได้ดี



รวม 2 ปฏิกิริยานี้สามารถเขียนได้ ดังนี้



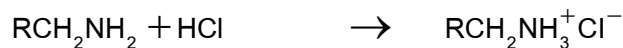
เรซินที่อยู่ในรูปของเกลือคลอไรด์สามารถแลกเปลี่ยนแอนไอออนได้ดีเช่นเดียวกับเรซินชนิดแก่



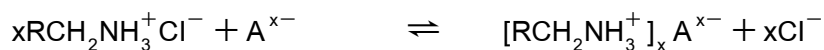
นั่นคือ ถ้าต้องการให้แอนไอออนเรซินชนิดอ่อนปานกลางสามารถแลกเปลี่ยนแอนไอออนได้ดี ควรทำในสารละลายที่เป็นกรดหรือ pH ต่ำๆ เพื่อเปลี่ยนเรซินให้อยู่ในรูปของคลอไรด์ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี

จะเห็นได้ว่า ลักษณะของเรซินที่นำมาใช้ในการแลกเปลี่ยนแอนไอออนมีได้ 2 รูป เช่นกันคือ อยู่ในรูปของ  $\text{OH}^-$  (hydroxide form) และอยู่ในรูปของคลอไรด์ (chloride form) ในทางการค้าสามารถซื้อหาเรซินทั้งชนิดแก่และชนิดปานกลางในรูปต่างๆ มาใช้งานได้โดยตรง

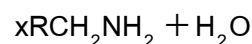
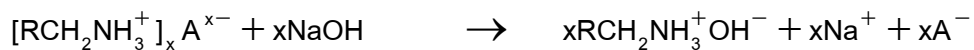
สำหรับแอนไอออนเรซินชนิดอ่อนที่เตรียมได้ตามปฏิกิริยาที่ 4 ในทางการค้าจะอยู่ในรูปของเบสอิสระ ( $RCH_2NH_2$ ) เมื่อต้องการนำมาใช้งานต้องนำมาทำปฏิกิริยากับกรดเกลือก่อนเพื่อทำให้อยู่ในรูปของคลอไรด์



จากนั้นจึงนำไปแลกเปลี่ยนกับแอนไอออนอื่นๆ



เมื่อต้องการทำให้เรซินกลับมาใช้งานได้ใหม่ต้องล้างเรซินด้วย 1 M. NaOH หรือ  $NH_4OH$



เรซินที่เตรียมโดยให้มีหมู่ฟังก์ชันนอลที่เป็นกรดหรือเบสเพียงหมู่เดียวในอะโรมาติกนิวเคลียสตามที่กล่าวมาข้างต้น เรียกว่า monofunctional resin สามารถเตรียมเรซินให้มีหมู่ฟังก์ชันนอลมากกว่า 1 ตัวได้ เรียกว่า polyfunctional resin ถ้าเตรียม polyfunctional resin โดยให้มีหมู่ฟังก์ชันนอลที่ต่างกันอยู่ในเรซิน คือมีทั้งหมู่ของกรดและหมู่ของเบสจะได้เรซินที่เรียกว่า Mixed-bed ion exchange resin เรซินชนิดนี้สามารถใช้ได้ทั้งการแลกเปลี่ยนแคทไอออนและแอนไอออน ตารางที่ 5.1 คือ ตารางแสดงชนิดต่างๆ ของเรซินและชื่อทางการค้า

จากชนิดต่างๆ ของเรซินที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการแบ่งตามความประพฤติของเรซินที่เกิดจากธรรมชาติของหมู่ฟังก์ชันนอล คือ ถ้าหมู่ฟังก์ชันนอลเป็นกรดจะเป็นแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซิน ถ้าหมู่ฟังก์ชันนอลเป็นเบสจะเป็นแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซิน เรซินที่แบ่งไว้เป็นพวกเดียวกันตามหมู่ฟังก์ชันนอลนี้ยังมีความประพฤติแตกต่างกันออกไปได้อีก สิ่งที่มีผลทำให้เรซินมีความประพฤติต่างๆ กัน ได้แก่

1. ขนาดของเรซิน (size of particles) มีผลต่ออัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนไอออนและการซึมผ่านของสารละลายออกจากคอลัมน์
2. Degree of cross-linking จะมีผลทำให้เรซินมีความแข็ง มีการพองตัว และมีขนาดรู (porosity) ต่างๆ กัน



3. Strength of functional group มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของไอออนระหว่างเรซินกับสารละลาย

4. Number of functional group มีผลทำให้เรซินมีขนาดความจุต่างๆ กัน

ตารางที่ 5.1 ไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินชนิดต่างๆ

Classification	Functional group	Polymeric support <sup>a)</sup>	Useful pH range	Trade name	Source <sup>b)</sup>
Strongly basic (strong anion exchanger)	Tetraalkyl - ammonium hydroxide	S-DVB	0-14	ANGA-542	Baker
				REXYN 201 OH	Fisher
	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}$	S-DVB		Amberlite IRA 400C Dowex-1	R and H Dow
	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	S-DVB		Amberlite IRA 400 OH	R and H
Moderately basic  Weakly basic	Tetraalkyl- ammonium chloride	S-DVB		IONAC A-540	MC/B
				REXYN 201 Cl	Fisher
	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	S-DVB	0-14	CGA-301	Baker
	$-\text{NH}_2$	S-DVB	0-9	Amberlite IRA 93	R and H
Strongly acidic (strong cation exchanger)	$-\text{SO}_3^-\text{H}^+$	S-DVB	0-7	Amberlite IRA 45	R and H
			0-12	ANGA-316	Baker
			0-7	Amberlite IRA 68	R and H
			0-14	Dowex-50 INONAC C-242	Dow MC/B

Classification	Functional group	Polymeric support <sup>a)</sup>	Useful pH range	Trade name	Source <sup>b)</sup>
	$-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	S-DVB	0-14	Amberlite IR 120P	R and H
				Amberlite 200	R and H
				Amberlite 252	R and H
				CGC-241	Baker
Weakly acidic	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	S-DVB	0-12	CGC-270	Baker
				Amberlite CG 50	R and H
	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	MA-DVB	5-14	Amberlite IRC 50	R and H

<sup>a)</sup> S-DVB is styrene-divinylbenzene: MA-DVB is methacrylate-divinylbenzene: A-DVB is acrylate-divinylbenzene.

<sup>b)</sup> Baker is J. T. Chemical Co.: Fisher is Fisher Scientific Co.: MC/B is Matheson, Coleman and Bell Manufacturing Chemists: Dow is Dow Chemical Co.: R and H is Rohm and Haas Co.

### ความจุของไอออนเอ็กซ์เชนจ์ (Ion exchange capacity)

เนื่องจากเรซินสามารถแสดงคุณสมบัติต่างๆ กันได้มากมาย จึงจำเป็นต้องมีสิ่งที่สามารถแสดงคุณลักษณะของเรซินได้ สิ่ง que แสดงคุณลักษณะ (Characterization) ของเรซิน คือ ขนาดของความจุและความแรงของหมู่กรดและเบส การหาความจุจำเพาะของเรซินตามทฤษฎี คือ หาจำนวนหมู่ฟังก์ชันนอลของกรดและเบสที่มีอยู่ใน 1 กรัมของเรซินที่แห้ง การหาความจุจำเพาะในทางปฏิบัติคือหาจำนวนหมู่ฟังก์ชันนอลที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้จริงๆ ในสภาวะของการทดลองนั้นๆ หรือหาจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของไอออนที่สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนของเรซินใน 1 กรัมของเรซินที่แห้งในทางปฏิบัติ ตามปกติค่าความจุในทางปฏิบัติจะน้อยกว่าค่าความจุทางทฤษฎี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างและส่วนประกอบของเรซินและสารละลายที่ต้องการแลกเปลี่ยนไอออน ในทางการค้าจะผลิตเรซินที่มีความจุจำเพาะในทางปฏิบัติในช่วง 1 ถึง 10 มิลลิกรัมสมมูลต่อเรซินที่แห้ง 1 กรัม

ในการทดลองจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องทราบความจุของเรซิน มิฉะนั้นจะทำให้บรรจุเรซินลงในคอลัมน์ไม่เพียงพอแก่การแลกเปลี่ยนไอออนหรือมากเกินไปโดยไม่จำเป็น วิธีการตรวจสอบความจุของเรซินทำได้โดยซึ่งเรซินให้ทราบน้ำหนักแน่นอนบรรจุในคอลัมน์และเปลี่ยนเรซินทั้งหมดให้อยู่ในรูปของไฮโดรเจน (ถ้าเป็นเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออนอย่างแรง) หลังจากนั้นผ่านสารละลายเกลือแกงลงไปจนกระทั่งเรซินอยู่ในรูปของโซเดียมทั้งหมด นำสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ซึ่งมี  $H^+$  หลุดออกมา มาทำการติเตรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วคำนวณหาจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ  $H^+$  ที่ได้ทั้งหมด จะทำให้ทราบความจุจำเพาะในทางปฏิบัติของเรซิน ถ้าเป็นเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออนให้เปลี่ยนเรซินให้อยู่ในรูปของคลอไรด์ทั้งหมดก่อน จากนั้นผ่านเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนกระทั่ง  $Cl^-$  ถูกแลกเปลี่ยนด้วย  $OH^-$  นำ  $Cl^-$  ที่ได้ไปติเตรตหาปริมาณโดยวิธีตกตะกอน แล้วคำนวณหา มิลลิกรัมสมมูลของคลอไรด์ที่ถูกแลกเปลี่ยน

สำหรับการหาความจุของแคทไอออนและแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินต้องคำนึงถึง pH ของสารละลายด้วย เพราะเรซินชนิดนี้จะแลกเปลี่ยนได้ดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับ pH ในกรณีของแคทไอออนเรซินชนิดอ่อนต้องหาความจุเมื่อสารละลายมี pH สูงกว่า 9 และในกรณีของแอนไอออนเรซินชนิดอ่อนต้องหาความจุเมื่อสารละลายมี pH ต่ำกว่า 5

มีเทอมที่ใช้สำหรับแสดงคุณลักษณะของเรซินอีกเทอมหนึ่ง เรียกว่า Loading (L) ซึ่งหมายถึงอัตราส่วนของไอออนของสารตัวอย่างที่มีอยู่ในเรซินต่อความจุของเรซิน

$$L = \frac{n[MR_n]}{C} \dots\dots\dots(5.1)$$

n คือประจุของไอออน  $M^{n+}$

$[MR_n]$  คือ ความเข้มข้นของ  $M^{n+}$  ในเรซิน

C คือ ความจุของเรซิน ซึ่งหมายถึงจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของไอออนต่อเรซินที่แห้ง 1 กรัม

**ตัวอย่างที่ 5.1** แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินชนิดแรงในรูปของ  $H^+$  ถูกนำมาทำให้แห้ง แล้วนำมาชั่งอย่างละเอียดได้หนัก 0.5000 กรัม นำเรซินนี้มาบรรจุในคอลัมน์โดยใช้ น้ำเป็นตัวอย่างละลายช่วยทำให้การบรรจุไม่เกิดฟองอากาศ จากนั้น ผ่านสารละลาย  $Na_2SO_4$  เข้มข้น 0.25 M ลงในคอลัมน์โดยให้มีอัตราการไหล 2 ลบ.ซม.ต่อนาที เก็บสารละลายที่ออกจากคอลัมน์

### วิธีทำ

$$\begin{aligned}\text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ } H^+ &= M_{NaOH} \times V_{NaOH} \\ &= 0.10 \times 7.20 \\ &= 0.720 \text{ meq.}\end{aligned}$$

นั่นคือ เรซินหนัก 0.5000 กรัม สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ 0.720 meq.

$$\begin{aligned}\therefore \text{ความจุของเรซิน} &= \frac{0.720}{0.5000} \\ &= 1.444 \frac{\text{มิลลิกรัมสมมูล}}{1 \text{ กรัมของเรซินที่แห้ง}}\end{aligned}$$

**ตัวอย่างที่ 5.2** แอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินชนิดแรงในรูปของ  $Cl^-$  ที่แห้งถูกนำมาซึ่งอย่างละเอียดหนัก 1,000 กรัม ผ่านสารละลาย 0.25 M.  $NaNO_3$  ลงในคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเรซินชนิดนี้ด้วยอัตราเร็ว 2 ลบ.ซม.ต่อนาที จนกระทั่ง  $Cl^-$  ถูกแลกเปลี่ยนได้หมด เก็บสารละลายที่ออกจากคอลัมน์มาทำการติเตรตกับสารละลายมาตรฐาน  $AgNO_3$  เข้มข้น 0.10 M. โดยใช้  $K_2CrO_4$  เป็นอินดิเคเตอร์ ผลของการติเตรตปรากฏว่าใช้  $AgNO_3$  ไปเท่ากับ 12.50 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความจุของเรซิน

### วิธีทำ

$$\begin{aligned}\text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ } Cl^- &= M_{Ag^+} \times V_{Ag^+} \\ &= 0.10 \times 12.50 \\ &= 1.250 \text{ meq.}\end{aligned}$$

นั่นคือเรซินชนิดนี้มีความจุเท่ากับ 1.250 มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัมของเรซินที่แห้ง

## กฎของการเลือก (Selectivity rules)

ไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีสามารถแยกไอออนหรือโมเลกุลได้เนื่องจากประจุ ไอออนหรือโมเลกุลที่มีประจุต่างชนิดกันจะใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์ได้ต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ 3 ชนิด ที่อยู่ภายในคอลัมน์ คือ

1. ชนิดของเรซินว่าเป็นชนิดใด เช่น โพลีสไตรีน + ไดไวนิลเบนซีน หรือ อะไครเลต + ไดไวนิลเบนซีน ฯลฯ
2. ชนิดของหมู่ฟังก์ชันนอล เช่น เป็นหมู่ของกรดหรือหมู่ของเบส
3. เฟสเคลื่อนที่หรือตัวอีลูท ถ้าตัวอีลูทมีประจุตรงข้ามกับหมู่ฟังก์ชันนอลที่สามารถดึงดูดกันได้ดีจะทำให้ไอออนของสารตัวอย่างที่อยู่ในคอลัมน์ถูกแลกเปลี่ยนและถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ได้

เริ่มต้นเมื่อผ่านสารตัวอย่างผสมลงในคอลัมน์ โมเลกุลของสารตัวอย่างที่เป็นกลางหรือมีประจุเหมือนกับหมู่ฟังก์ชันนอล จะไม่ถูกกักไว้ในคอลัมน์ สามารถเดินทางออกจากคอลัมน์ได้ด้วยการพาของเฟสเคลื่อนที่ ส่วนโมเลกุลที่มีประจุตรงข้ามกับหมู่ฟังก์ชันนอล จะถูกกักไว้ในคอลัมน์ โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนหรือแอนไอออนของเรซิน ถ้าต้องการให้โมเลกุลของสารตัวอย่างถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ต้องใช้สารละลายที่มีความแรง (ionic strength) และ pH ที่เหมาะสมเป็นตัวอีลูท ถ้าสารตัวอย่างมีโมเลกุลที่มีประจุหรือไอออนตรงข้ามกับหมู่ฟังก์ชันนอลหลายตัว โมเลกุลหรือไอออนเหล่านั้นสามารถถูกดึงดูดไว้ในคอลัมน์ได้ทุกตัว แต่ความสามารถในการถูกดึงดูดนั้นไม่เท่ากันสามารถใช้กฎของคูลอมบ์ทำนายแรงที่ดึงดูดกันไว้ระหว่างเรซินกับไอออนของสารตัวอย่างได้ ดังนี้ คือ

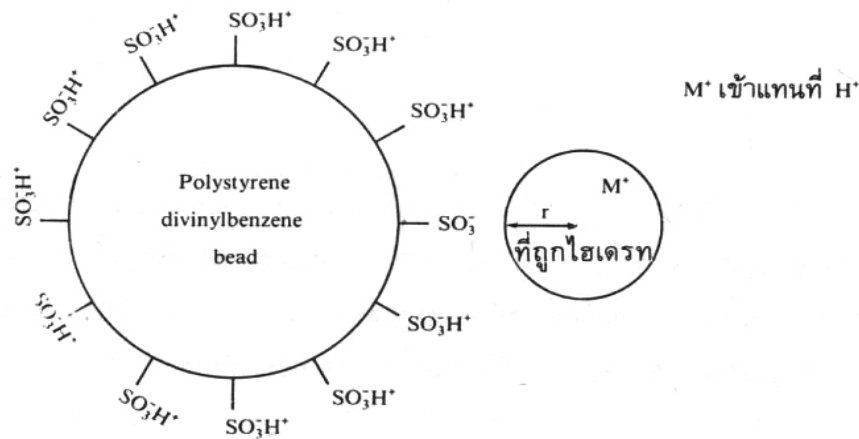
$$F \propto \frac{q_- q_+}{r^2}$$
$$\propto \frac{q(\text{ion})q(\text{resin})}{r^2} \dots\dots\dots(5.2)$$

$q(\text{ion})$  คือ ประจุของไอออน

$q(\text{resin})$  คือ ประจุของเรซิน

$r$  คือ ระยะห่างของประจุทั้งสอง

ถ้าประจุของไอออนได้จากการวัดที่จุดศูนย์กลางของไอออนที่ถูกไฮเดรตจะได้ระยะ  $r$  คือ รัศมีของไฮเดรตไอออนนั่นเอง เพราะประจุของเรซินจะอยู่ที่ด้านนอกสุดของเรซินดังแสดง

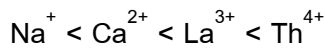


รูปที่ 5.3 แสดงระยะห่างระหว่างประจุของเรซินกับประจุของไอออน

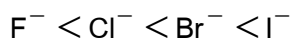
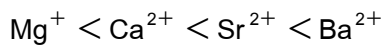
ตามรูปที่ 5.3  $\text{M}^+$  จะเข้าแลกที่กับ  $\text{H}^+$  ได้เมื่อแรงดึงดูดระหว่าง  $\text{M}^+$  กับเรซินมีค่ามากกว่า  $\text{H}^+$  กับเรซิน ซึ่งแรงดึงดูดนี้เป็นไปตามกฎของคูลอมบ์ แสดงว่าเรซินแต่ละชนิดมีความสามารถในการดึงดูดไอออนที่มีประจุตรงข้ามได้หมดทุกตัว แต่ความสามารถแตกต่างกัน เช่น เรซินชนิดแคทไอออนสามารถดึงดูดหรือแลกเปลี่ยนแคทไอออนได้หมดทุกตัว ไม่สามารถเตรียมเรซินที่แลกเปลี่ยนไอออนได้เฉพาะเจาะจงตัวใดตัวหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากไอออนแต่ละตัวมีความสามารถในการดึงดูดหรือแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้แตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ 3 ชนิดที่กล่าวมาข้างต้น จึงสามารถควบคุมสภาวะของการทดลองเพื่อให้ไอออนต่าง ๆ มีความประพฤติตามที่ต้องการได้ สรุปกฎเกณฑ์ทั่ว ๆ ไปสำหรับควบคุมความประพฤติของไอออนในการแลกเปลี่ยนกับไอออนของเรซินได้ดังนี้

1. ในสารละลายของน้ำที่มีความเข้มข้นของไอออนต่ำ ๆ ไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่า ดังนั้น ไอออนที่มีประจุเป็นไตรวาเลนต์สามารถแลกเปลี่ยน

ตัวอย่างความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเรียงลำดับจากน้อยไปหามากได้ดังนี้



2. สำหรับไอออนที่มีประจุเท่ากันในสารละลายของน้ำที่มีความเข้มข้นต่ำ ไอออนที่ถูกโมเลกุลของน้ำเข้าไปไฮเดรตได้น้อยกว่าจะแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่า ตามตารางธาตุพบว่าไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะถูกไฮเดรตได้ดีกว่า ดังนั้น ไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าจะแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดีกว่า



3. เรซินที่มีองค์การเชื่อมโยง (degree of cross-linking) ต่าง ๆ กัน จะทำให้เกิดการเลือกได้ เรซินที่มี cross-linkage สูง จะมีการพองตัวน้อย มีรูขนาดเล็ก โดยทั่วไปเรซินที่มีรูขนาดเล็กจะใช้กับไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และเรซินที่มีรูขนาดใหญ่จะใช้กับไอออนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

4. สารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ๆ ความแตกต่างของการเลือกไอออนที่มีประจุต่างกันจะลดลง และในบางกรณีไอออนที่มีประจุต่ำจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนได้สูงขึ้น เช่น  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$  เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Na}^+$  สูงกว่า  $\text{Ca}^{2+}$  มากๆ

5. ไอออนของสารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ หรือสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะต่างๆ ที่เป็นแอนไอออนสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากเกิดแรง electrostatic force และ Van der Waal's force

6. ที่อุณหภูมิสูง ๆ ในสารละลายที่ไม่ใช่น้ำหรือสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ๆ การแลกเปลี่ยนของไอออนที่มีประจุเหมือนกันไม่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอะตอมมิกนัมเบอร์ (Atomic number)

ไอออนที่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนสูงจะอยู่ในคอลัมน์ได้นานมีค่ารีเทนชันไทม์มาก ตารางที่ 5.2 และ 5.3 แสดงการเรียงลำดับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของ

ตารางที่ 5.2 การเรียงลำดับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคทไอออนบางกลุ่มในแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์

	Monovalent cations	Divalent cations	
Least strongly attracted	$\text{Li}^+$	$\text{Be}^{2+}$	Shortest retention time
	$\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+}$	
	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{Zn}^{2+}$	
	$\text{K}^+$	$\text{Co}^{2+}$	
	$\text{Rb}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	
	$\text{Cs}^+$	$\text{Cd}^{2+}$	
	$\text{Ag}^+$	$\text{Ni}^{2+}$	
	$\text{Tl}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	
		$\text{Sr}^{2+}$	
		$\text{Pb}^{2+}$	
Most strongly attracted		$\text{Ba}^{2+}$	Longest retention time



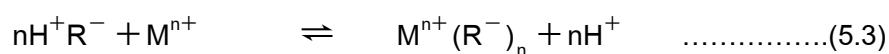
**ตารางที่ 5.3** การเรียงลำดับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแอนไอออนบางตัวในแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์

Least strongly attracted	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	Shortest retention time
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	
	HCOO <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> PC <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	Cl <sup>-</sup>	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	CN <sup>-</sup>	
	Br <sup>-</sup>	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Most strongly attracted	I <sup>-</sup>	Longest retention time

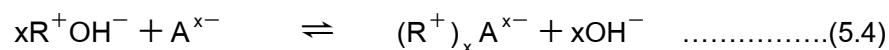
### สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Equilibria)

การแลกเปลี่ยนไอออนจะปรากฏขึ้นเมื่อนำสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาสัมผัสกับเรซินสามารถเขียนปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนที่เกิดขึ้นได้อย่างง่ายๆ ดังนี้

**เรซินชนิดแคตไอออน**



**เรซินชนิดแอนไอออน**



ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาทั้งสอง คือ อัตราส่วนระหว่างแอกติวิตีของผลิตภัณฑ์ต่อแอกติวิตีของสารตั้งต้น ให้พิจารณาจากปฏิกิริยาที่ 5.3 ได้

$$K_{nH}^M = \frac{a_{MR_n} \cdot a_H^n}{a_M \cdot a_{HR}^n} \dots\dots\dots(5.5)$$

$K_{nH}^M$  หมายถึง ค่าคงที่ของสมดุลที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน  $M^{n+}$  กับไอออนของเรซินที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  ถ้าพิจารณากลับกันเป็นสมดุลที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออน  $H^+$  กับไอออน  $M^{n+}$  ในเรซินจะได้

$$K_M^{nH} = \frac{a_M \cdot a_{HR}^n}{a_{MR_n} \cdot a_H^n} \dots\dots\dots(5.6)$$

นั่นคือ  $K_{nH}^M = \frac{1}{K_M^{nH}} \dots\dots\dots(5.7)$

ค่าแอกติวิตีของสารต่างๆ สามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นและค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี คือ  $a_i = f_i [i]$

$$\therefore K_{nH}^M = \frac{[MR_n][H^+]^n \cdot f_{MR_n} \cdot f_{H^+}^n}{[M^{n+}][HR]^n f_{M^{n+}} \cdot f_{HR}^n} \dots\dots\dots(5.8)$$

$$= Q_{nH}^M \cdot \frac{f_{MR_n} \cdot f_{H^+}^n}{f_{M^{n+}} \cdot f_{HR}^n} \dots\dots\dots(5.9)$$

เมื่อ  $Q_{nH}^M$  หมายถึง ค่าสมดุลของปฏิกิริยาที่คำนวณจากความเข้มข้นเป็นโมลาร์ซึ่งเรียกว่า concentration quotient ซึ่งมีค่า  $K_{nH}^M$  เป็นค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาที่คำนวณจากแอกติวิตีของสารแต่ละตัว ค่าที่ได้สามารถแสดงเป็นค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการเลือก (Selectivity coefficient) เนื่องจากยังไม่มีทฤษฎีใดที่สามารถทำให้หาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนที่อยู่ในเรซินที่มีความเข้มข้นสูงๆ ได้ ดังนั้น จึงใช้ค่า  $Q_{nH}^M$  เป็นค่าที่อธิบายการแลกเปลี่ยนไอออนแทน ซึ่งเรียกว่า Practical selectivity coefficient

$$Q_{nH}^M = \frac{[MR_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HR]^n} \dots\dots\dots(5.10)$$

หรือ  $Q_H^{M/n} = \frac{[MR_n]^{1/n} [H^+]}{[M^{n+}]^{1/n} [HR]}$

ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ของการเลือก ( $Q_{nH}^M$ ) มีค่ามาก แสดงว่าเรซินชอบที่จะจับกับไอออน  $M^{n+}$  มากกว่า  $H^+$  ดังนั้น ถ้ามีเรซินที่อยู่ในรูปของ  $H^+$  เมื่อผ่านสารละลายของ  $M^{n+}$  ลงใน เรซินจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันได้อย่างดี

นอกจากนี้ยังสามารถนำทฤษฎีเกี่ยวกับการกระจายในการทำโครมาโตกราฟีแบบแบ่ง ส่วน (Partition chromatography) มาใช้ในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีได้เช่นกัน คืออัตราส่วนของการกระจายของไอออนในเรซินต่อไอออนที่อยู่ในสารละลายที่สมดุล จะมี ค่าคงที่ ซึ่งเรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย ( $K_d$ )

$$K_d = \frac{\text{ความเข้มข้นของไอออนในเรซิน}}{\text{ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย}} = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}]} = \frac{C_s}{C_m} \dots\dots\dots(5.11)$$

เทียบได้กับสมการที่ 3.1 ซึ่งใช้อธิบายทฤษฎีทั่วๆ ไปของโครมาโตกราฟี

หน่วยความเข้มข้นที่ใช้คือ  $\frac{\text{ปริมาณไอออน/กิโลกรัมของเรซินที่แห้ง}}{\text{ปริมาณไอออน/ลูกบาศก์เดซิเมตรของสารละลาย}}$

ปริมาณไอออนสามารถใช้ได้ทุกหน่วย เช่น มิลลิกรัม, โมล, จำนวนกรัมสมมูล ฯลฯ แต่ทั้งเศษและส่วนต้องเป็นหน่วยเดียวกัน ในกรณีที่ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ค่า สัมประสิทธิ์ของการกระจายก็คือค่าเดียวกับอัตราส่วนของการกระจาย (D) นั่นเอง

แทนค่าสมการที่ 5.11 ลงในสมการที่ 5.10 จะได้

$$Q_{nH}^M = \frac{K_d^M [H^+]^n}{[HR]^n} = \frac{D^M [H^+]^n}{[HR]^n}$$

หรือ

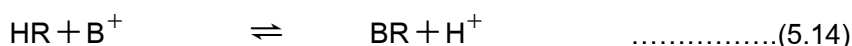
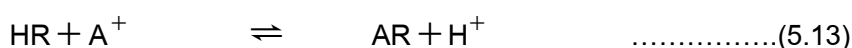
$$D^M = K_d^M = Q_{nH}^M \frac{[HR]^n}{[H^+]^n} \dots\dots\dots(5.12)$$

$K_d^M$  คือค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของไอออน  $M^{n+}$

$D^M$  คืออัตราส่วนของการกระจาย  $M^{n+}$

## การแยก (Separation)

ถ้าลองพิจารณาสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยแคทไอออน  $A^+$  และ  $B^+$  เมื่อต้องการแยกไอออนทั้งสองออกจากกันโดยใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนต้องพิจารณาถึงแฟกเตอร์ของการแยก (Separation factor,  $\alpha_{A/B}$ ) ซึ่งจะบอกได้ว่าการแยกสามารถทำได้สมบูรณ์หรือไม่ เมื่อผ่านสารตัวอย่างลงในคอลัมน์ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นของไอออนทั้งสอง คือ



ค่าคงที่ของสมดุลที่คำนวณจากความเข้มข้น คือ

$$Q_H^A = \frac{[AR][H^+]}{[HR][A^+]} = K_d^A \frac{[H^+]}{[HR]} \quad \dots\dots\dots(5.15)$$

$$Q_H^B = \frac{[BR][H^+]}{[HR][B^+]} = K_d^B \frac{[H^+]}{[HR]} \quad \dots\dots\dots(5.16)$$

ค่าคงที่ของสมดุลหรือค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของไอออนเพียงอย่างเดียว ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการแยกของไอออนได้ เมื่อต้องการแยกไอออนสองตัวออกจากกันต้องพิจารณาอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่ของสมดุล หรือค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของไอออนทั้งสอง ซึ่งเรียกว่า แฟกเตอร์ของการแยก (Separation factor,  $\alpha$ )

นำสมการที่ 5.15 หาดด้วยสมการที่ 5.16 จะได้

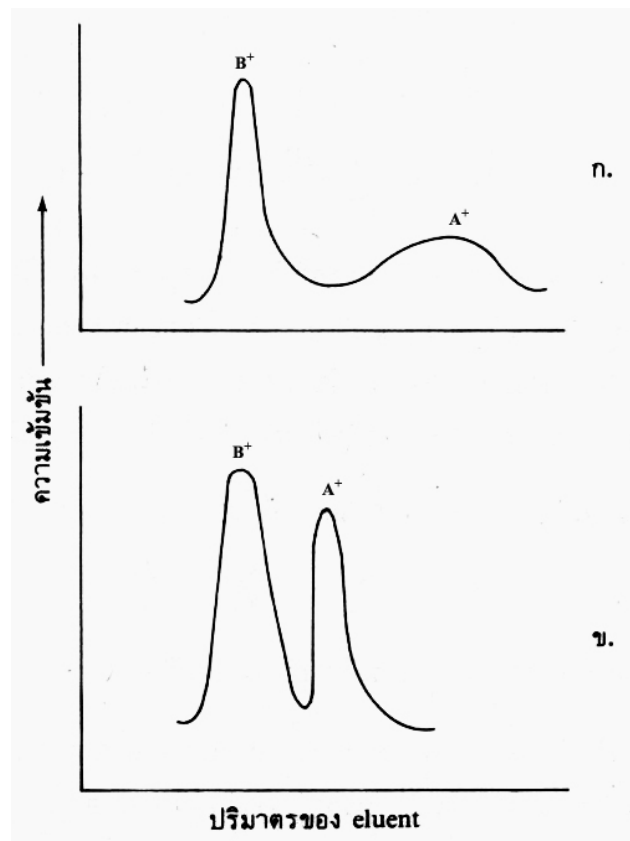
$$\alpha_{A/B} = \frac{Q_H^A}{Q_H^B} = \frac{K_d^A}{K_d^B} = \frac{D^A}{D^B} \quad \dots\dots\dots(5.17)$$

สมการที่ 5.17 คือ สมการเดียวกับสมการที่ 3.17

ในกรณีที่ค่า  $\alpha_{A/B}$  มีค่าสูงแสดงว่า A สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่า B อย่างไม่กี่ก็ตามถ้าปริมาณเรซินที่ใช้บรรจุในคอลัมน์มีมากพอ ทั้ง  $A^+$  และ  $B^+$  จะถูกแลกเปลี่ยนไอออนและอยู่ภายในคอลัมน์ เมื่อต้องการอีลูทให้  $A^+$  และ  $B^+$  ออกจากคอลัมน์ที่ละตัว สามารถทำได้โดยใช้สารละลายที่มี  $H^+$  มากขึ้น จากสมการที่ 5.13 และ 5.14 แสดงว่าถ้าเพิ่ม  $H^+$  ทางขวามือ จะทำให้ปฏิกิริยาย้อนกลับมาทางซ้ายมือหรือจากสมการที่ 5.15 และ 5.16 แสดงให้เห็นว่า ถ้าเพิ่ม  $H^+$  ความเข้มข้นของ  $A^+$  และ  $B^+$  จะเพิ่มขึ้นทั้งนี้เพื่อรักษาให้  $Q_H^A$  และ  $Q_H^B$  มี

$$\frac{[AR]}{[A^+]}$$

$$\frac{[BR]}{[B^+]}$$



รูปที่ 5.4 แสดงการแยกสาร A และ B

- ก) แยกโดยใช้ตัวอัญมณีที่มีความเข้มข้นของ  $H^+$  แบบเดียวกันตลอดแยกได้ดี แต่พีคของ A จะกว้าง
- ข) แยกโดยใช้ตัวอัญมณีที่มีความเข้มข้นของ  $H^+$  ต่างๆ กัน โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ  $H^+$  จะทำให้  $A^+$  ถูกอัญมณีได้เร็วขึ้น พีคที่ได้คมชัด

การแยกที่มีค่าแฟกเตอร์ของการแยกใกล้เคียงหรือเท่ากับ 1 จะมีผลทำให้การแยกเกิดขึ้นได้ไม่ดี ในทางปฏิบัติเราสามารถทำการแยกสาร 2 ชนิดออกจากกันได้ เมื่อแฟกเตอร์ของการแยก ( $\alpha$ ) มีค่ามากกว่า 1.2

เราสามารถพิจารณาค่าแฟกเตอร์ของการแยกเป็นค่าคงที่ของการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออน  $A^+$  ในสารละลายกับ  $B^+$  ในเรซินได้ ดังนี้ คือ

นำสมการที่ 5.13 ลบด้วยสมการที่ 5.14 จะได้

$$BR + A^+ \rightleftharpoons AR + B^+$$

$$Q_B^A = \frac{[AR][B^+]}{[BR][A^+]} \dots\dots\dots(5.18)$$

นำสมการที่ 5.15 หาดด้วย 5.16 จะได้

$$\frac{Q_H^A}{Q_H^B} = \frac{[AR]\cancel{[H^+]} \cdot \cancel{[HR]}[B^+]}{\cancel{[HR]}[A^+] \cdot [BR]\cancel{[H^+]}}$$

$$= \frac{[AR][B^+]}{[A^+][BR]} \dots\dots\dots(5.19)$$

จะเห็นว่าสมการที่ 5.18 เท่ากับสมการที่ 5.19

$$\therefore Q_B^A = \frac{Q_H^A}{Q_H^B} = \alpha_{A/B} \dots\dots\dots(5.20)$$

เนื่องจากเรซินที่นำมาใช้ทั่วๆ ไปมักอยู่ในรูปของ  $H^+$  ดังนั้น จึงมีตารางสำเร็จที่แสดงค่าคงที่ของสมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนของสารตัวอย่างกับ  $H^+$  ในเรซินชนิดต่างๆ ไว้ ดังแสดงในตารางที่ 5.4 เมื่อต้องการหาค่าแฟกเตอร์ของการแยกของไอออนต่างๆ สามารถพิจารณาจากค่าคงที่ของสมดุลที่แสดงในตารางที่ 5.4 ได้ ดังตัวอย่างที่ 5.3

**ตัวอย่างที่ 5.3** จากตารางที่ 5.4 จงหาค่าคงที่สมดุลในการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างเกลือแลนทานัมกับโซเดียมไอออนในเรซินชนิดที่มีการเชื่อมโยง 8% (8% cross linking) ของเรซิน Dowex 50

วิธีทำ เนื่องจาก  $Q_{Na}^{La/3} = \frac{Q_H^{La/3}}{Q_H^{Na}}$

พิจารณาจากตารางที่ 5.4 เมื่อใช้ 8% DVB

$$Q_{\text{Na}}^{\text{La}/3} = 2.8$$

$$Q_{\text{H}}^{\text{Na}} = 1.56$$

$$\therefore Q_{\text{Na}}^{\text{La}/3} = \frac{2.8}{1.56} = 1.8$$

นั่นคือค่าคงที่ของสมดุล  $Q_{\text{Na}}^{\text{La}/3}$  หรือแฟกเตอร์ของการแยก  $\text{La}^{3+}$  กับ  $\text{Na}^+$  จะมีค่าเท่ากับ 1.8

ตารางที่ 5.4 ค่าคงที่  $Q_{\text{H}}^{\text{M}/n}$  ของโลหะไอออนต่างๆ ที่แลกเปลี่ยนกับไอออนของเรซินชนิด Dowex 50\* ที่มีเปอร์เซ็นต์ของการเชื่อมโยงต่างๆ

	4% DVB	8% DVB	16% DVB
Univalent ions			
Li	0.76	0.79	0.68
H	1.00	1.00	1.00
Na	1.20	1.56	1.61
NH <sub>4</sub>	1.44	2.01	2.27
K	1.72	2.28	3.06
Rb	1.86	2.49	3.14
C <sub>s</sub>	2.02	2.56	3.17
Ag	3.58	6.70	15.6
Tl <sup>I</sup>	5.08	9.76	19.4
Bivalent ions			
UO <sub>2</sub>	0.79	0.85	1.05
Mg	0.99	1.15	1.10
Zn	1.05	1.21	1.18
Co	1.08	1.31	1.19
Cu	1.10	1.35	1.40
Cd	1.13	1.36	1.55
Ni	1.16	1.37	1.27

	4% DVB	8% DVB	16% DVB
Be	1.15	1.39	1.95
Mn	1.15	1.43	1.54
Ca	1.39	1.80	2.28
Sr	1.57	2.27	3.16
Pb	2.20	3.46	5.65
Ba	2.50	4.02	6.52
Tervalent ions			
Cr	2.5	2.0	2.5
Ce	1.9	2.8	4.1
La	1.9	2.8	4.1

\* Dowex 50 เป็นชื่อทางการค้าของเรซินที่เกิดจากสไตรีน + ไตไวนิลเบนซีน ถ้าต้องการระบุองศาของการเชื่อมโยง ซึ่งแสดงในรูปของเปอร์เซ็นต์ไตไวนิลเบนซีน (% DVB) สามารถเขียนชื่อทางการค้าได้เป็น Dowex 50-X4 Dowex 50-X8 และ Dowex 50-X16

ความสัมพันธ์ที่สำคัญระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายและปริมาตรของตัวอีลูท ( $V_R$ ) ที่ใช้ในการอีลูทสารตัวอย่างถึงส่วนที่มีมากที่สุด (ส่วนยอดของพีค) เหมือนกับสมการทั่วไปของโครมาโตกราฟี สมการที่ 3.14 คือ

$$V_R = V_m + K_d V_s$$

ภายใต้เงื่อนไขของการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี จะเกิดการผ่านสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำลงในคอลัมน์ หลังจากเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินแล้ว จะใช้ตัวอีลูทที่มีความเข้มข้นของแอนไอออนของเรซินสูงทำการอีลูท ซึ่งการอีลูทในลักษณะนี้ จะใช้ปริมาตรของเฟสเคลื่อนที่หรือตัวอีลูทเท่ากับปริมาตรของเฟสอยู่กับที่หรือเรซินก็เพียงพอที่จะอีลูทสารตัวอย่างถึงส่วนที่มีมากที่สุดได้ นั่นคือ

$$V_s = V_m$$

ให้  $V_s = V_m = V_0$  ซึ่งสามารถพิจารณาเป็นปริมาตรของตัวอีลูทหรือของเหลวที่อยู่ในช่องว่างระหว่างเรซิน ดังนั้นถ้าพิจารณาสมการที่ 3.14 ตามเงื่อนไขของไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี จะได้



$$V_R = V_o + K_d V_o \quad \dots\dots\dots(5.21)$$

ถ้า  $V_c$  คือปริมาตรทั้งหมดของคอลัมน์ เศษส่วนของ  $V_o / V_c$  เรียกว่า Void fraction ( $\beta$ ) เมื่อเรซินมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดสม่ำเสมอบรรจุในคอลัมน์ได้แน่น พบว่า  $V_o$  จะมีค่าประมาณ 0.4 เท่าของ  $V_c$  สมการที่ 5.21 จะได้ผลไม่ถูกต้อง เมื่อ Loading (L) มีค่าน้อยกว่า 0.05

เพื่อความสะดวกในการคำนวณทางไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี เราสามารถคำนวณหาค่าการกระจายของไอออนในเทอมของ Volume distribution coefficient ( $D_v$ ) ซึ่งมีความหมายดังนี้

$$D_v = \frac{\text{จำนวนของไอออนใน 1 ลบ.ซม. ของเรซิน}}{\text{จำนวนของไอออนใน 1 ลบ.ซม. ของช่องว่างระหว่างเม็ดของเรซิน}} \quad \dots\dots\dots(5.22)$$

ค่า  $D_v$  จะมีความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย ( $K_d$ ) คือ

$$D_v = K_d \beta \quad \dots\dots\dots(5.23)$$

แทนค่าสมการที่ 5.23 ลงในสมการที่ 5.21 จะได้

$$V_R = V_c (D_v + \beta) \quad \dots\dots\dots(5.24)$$

**ตัวอย่างที่ 5.4** สารตัวอย่างผสมของคลอไรด์และโบรไมด์ไอออนที่มีปริมาณอย่างละ 0.05 มิลลิกรัมสมมูล ทำการแยกด้วยแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์ คอลัมน์ยาว 10.0 ซม. และมีพื้นที่หน้าตัด 1.0 ตร.ซม. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของคลอไรด์และโบรไมด์ไอออนมีค่าเท่ากับ 29 และ 65 ตามลำดับ จงคำนวณหาค่าแฟกเตอร์ของการแยกและปริมาตรของตัวอีลูทที่ต้องใช้ในการอีลูทให้ส่วนที่มีไอออนแต่ละตัวมากที่สุดออกจากคอลัมน์

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} \text{แฟกเตอร์ของการแยก } (\alpha) &= \frac{K_d^{Br}}{K_d^{Cl}} \\ &= \frac{65}{29} \end{aligned}$$

$$= 2.24$$

ค่าแพกเตอร์ของการแยกเป็นเครื่องแสดงให้เห็นว่า คลอไรด์และโบรไมด์สามารถแยกออกจากกันได้ ซึ่งสามารถชี้ให้เห็นได้ชัดจากค่า  $V_R$  ของไอออนทั้งสอง

$$\begin{aligned} \text{จากโจทย์ทำให้ทราบ } V_c &= 10.0 \times 1.0 \\ &= 10.0 \text{ ลบ.ชม.} \end{aligned}$$

สมมติว่าคอลัมน์นี้บรรจุด้วยเรซินที่มีขนาดสม่ำเสมอและกลมจะได้  $V_o = 0.4 V_c$  หรือ

$$\beta = \frac{V_o}{V_c} = 0.4$$

$$\therefore V_o = 0.4 \times 10.0 = 4 \text{ ลบ.ชม.}$$

จากสมการที่ 5.21

$$\begin{aligned} V_R(\text{Cl}^-) &= 4 + (29 \times 4) \\ &= 120 \text{ ลบ.ชม.} \end{aligned}$$

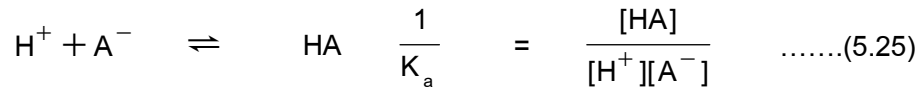
$$\begin{aligned} V_R(\text{Br}^-) &= 4 + (65 \times 4) \\ &= 264 \text{ ลบ.ชม.} \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าปริมาตรที่ใช้ในการอีลูทคลอไรด์และโบรไมด์ต่างกันมาก แสดงว่าไอออนทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้

### ผลของ pH ที่มีต่อการแลกเปลี่ยนไอออน (Effect of pH on ion exchange)

ถ้ามีไอออนหนึ่งชนิดหรือมากกว่าอยู่ในคอลัมน์ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน คือ ไอออนที่เป็นคู่กรดหรือคู่เบสของเบสอ่อนหรือกรดอ่อน พบว่า pH จะมีผลทำให้ไอออนนั้น กลับมาอยู่ในสภาพของกรดหรือเบสที่แตกตัวได้น้อย ทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนลดลง ซึ่งทำให้รีเทนชันไทม์ของไอออนนั้นลดลง เนื่องจากกรดอ่อนหรือเบสอ่อนแต่ละชนิดมีค่าคงที่ของการแตกตัวต่างกัน ดังนั้น pH จึงมีผลต่อไอออนของกรดและเบสได้แตกต่างกัน ทำให้การควบคุม pH ของสารละลายเกิดการแยกของไอออนต่าง ๆ ได้

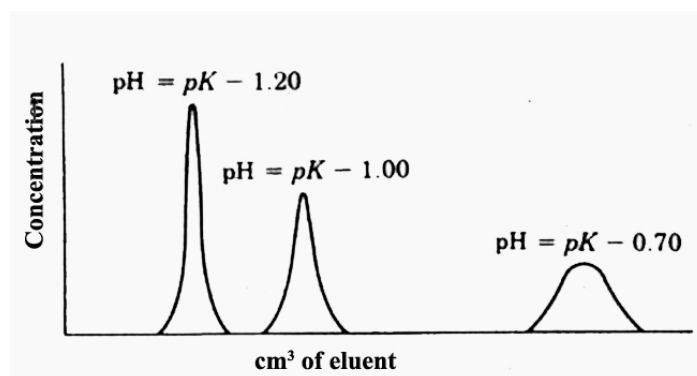
ให้พิจารณาแอนไอออน  $A^-$  ซึ่งเป็นคู่เบสของกรดอ่อน HA เมื่อนำมาผ่านลงในแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์ จะอยู่ในคอลัมน์ได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของเรซินกลายเป็น  $R^+A^-$  เมื่อต้องการอีลูท  $A^-$  ออกจากคอลัมน์ ให้ใช้สารละลายที่มี pH ต่ำๆ หรือมี  $[H^+]$  มากๆ  $H^+$  จะทำปฏิกิริยากับ  $A^-$  ได้เป็นกรดอ่อน HA ที่ไม่มีประจุทำให้ไม่ถูกยึดอยู่ในคอลัมน์ จึงถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ได้



$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\text{หรือ} \quad pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \dots\dots\dots(5.26)$$

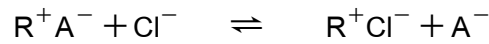
อัตราส่วนความเข้มข้นของ  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  จะมีค่าอย่างไรขึ้นอยู่กับ pH ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อค่าอัตราส่วนของการกระจายของไอออน  $A^-$  ระหว่างเรซินกับสารละลายในคอลัมน์ คือเมื่อลดค่า pH ให้ต่ำลง ค่าอัตราส่วนของการกระจายจะลดลงด้วย ดังนั้นเมื่อต้องการอีลูทแอนไอออนของกรดอ่อนหลายๆ ชนิดที่มีค่า  $K_a$  ต่างๆ กันออกจากคอลัมน์ต้องใช้ตัวอีลูทที่มี pH ที่เหมาะสม pH ที่ทำให้อัตราส่วนของ  $\log \frac{[HA]}{[A^-]}$  มีค่ามากที่สุดหรือกรดอ่อนที่มี  $K_a$  ต่ำที่สุดจะถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ได้ก่อน เพราะทำให้ค่าอัตราส่วนของการกระจายมีค่าน้อยที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 5.5



รูปที่ 5.5 ผลของ pH ที่มีต่อการอีลูทแอนไอออนของกรดอ่อนในคอลัมน์ของแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซิน

สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนของการกระจายกับค่า pH,  $K_a$  และ  $K_d$  ได้ดังนี้

จากสมการของการแลกเปลี่ยนไอออน เมื่อทำการอีลูตด้วยสารละลาย  $Cl^-$



$$K_d^A = \frac{[R^+A^-]}{[A^-]}$$

ถ้าในสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดจะเกิด HA ขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดมาทางขวามือได้ดีขึ้น ดังนั้น  $A^-$  จึงถูกอีลูตออกจากคอลัมน์ได้ และมีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย  $K_d^A$  ไม่เท่ากับค่าอัตราส่วนของการกระจาย ( $D^A$ )

$$D^A = \frac{[R^+A^-]}{[A^-] + [HA]} \quad \dots\dots\dots(5.27)$$

จากสมการที่ 5.25 ย้ายข้างจะได้

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$$

แทนค่า [HA] ลงในสมการที่ 5.27

$$D^A = \frac{[R^+A^-]}{[A^-] + \frac{[H^+][A^-]}{K_a}}$$

$$= \frac{[R^+A^-]}{[A^-]} \left( \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \right)$$

$$\therefore D^A = \frac{K_d^A K_a}{K_a + [H^+]} \quad \dots\dots\dots(5.28)$$

แสดงว่าอัตราส่วนของการกระจายของไอออน  $A^-$  จะมีค่าเท่ากับเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับค่า  $[H^+]$  และ  $K_a$  ของกรดอ่อน HA

สามารถพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $D^A$  กับค่า  $K_d^A$  ได้อีกแบบหนึ่ง คือ

$$D^A = K_d^A \cdot \alpha_A \quad \dots\dots\dots(5.29)$$

เมื่อ 
$$\alpha_A = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{C_T}$$

$\alpha_A$  คือเศษส่วนของ  $A^-$  ในสารละลาย

โดยที่ค่า  $\alpha_A$  มีความสัมพันธ์กับค่า  $K_a$  กับ  $[H^+]$  ดังนี้

$$\alpha_A = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}^{**}$$

**ตัวอย่างที่ 5.5** สารละลายโซเดียมอะซิเตตถูกนำมาผ่านลงในคอลัมน์ของแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินในรูปของคลอไรด์ (Dowex 1) โดยมีค่าสมมูลของการแลกเปลี่ยน ( $Q_{Cl}^{OAc}$ ) เท่ากับ 0.17 และเรซินมีความสามารถในการแลกเปลี่ยน (loading) เท่ากับ 0.82 เมื่อผ่านสารละลายโซเดียมอะซิเตตจนเกิดการแลกเปลี่ยนอย่างสมบูรณ์แล้ว ได้ทำการอีลูทอะซิเตตไอออนโดยผ่านตัวอีลูท 0.1 M. HCl ลงในคอลัมน์ จงคำนวณหาอัตราส่วนของการกระจายของอะซิเตตไอออนเมื่อเรซินมีความจุ 5.0 มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัม

**วิธีทำ** จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสมมูลของการแลกเปลี่ยนกับค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย ตามสมการที่ 5.12 คือ

$$K_d^{OAc} = Q_{Cl}^{OAc} \frac{[RCI]}{[Cl^-]} \quad \dots\dots(1)$$

สามารถหาค่า  $[RCI]$  ได้เมื่อทราบค่า loading โดยพิจารณาจากสมการที่ 5.1

$$L = \frac{[ROAc]}{C}$$

---

\*\* วิธีคำนวณหาเศษส่วนขององค์ประกอบต่างๆ ของสารละลายของกรดที่ขึ้นอยู่กับ pH ศึกษาได้จากหนังสือเคมีวิเคราะห์พื้นฐาน (CM233) รหัสการพิมพ์ 47300 เรียบเรียงโดย รศ. ชูติมา ศรีวิบูลย์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2547, หน้า 473.

$$0.82 = \frac{[\text{ROAc}]}{5}$$

$$\therefore [\text{ROAc}] = 4.10 \text{ มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัมของเรซิน}$$

แสดงว่า  $\text{OAc}^-$  มีความเข้มข้นในเรซินได้ = 4.10 มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัมของเรซิน

ความจุของเรซินคือความเข้มข้นของ  $\text{RCI}$  ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

$$\therefore \text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของ } [\text{RCI}] = 5.0 \text{ มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัมของเรซิน}$$

$$\therefore [\text{RCI}] \text{ ที่เหลือหลังจากการแลกเปลี่ยนแล้ว} = 5.0 - 4.10 \text{ มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัมของเรซิน}$$

$$= 0.9 \text{ มิลลิกรัมสมมูล/1 กรัมของเรซิน}$$

เนื่องจากผ่านสารละลาย 0.1 M HCl ลงในคอลัมน์ แสดงว่าในสารละลายต้องมี

$$[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M. หรือ มิลลิกรัมสมมูล / ลบ.ซม.}$$

แทนค่า  $[\text{RCI}]$  และ  $[\text{Cl}^-]$  ลงในสมการที่ 1

$$\therefore K_d^{\text{OAc}} = 0.17 \left( \frac{0.9}{0.1} \right) = 1.53$$

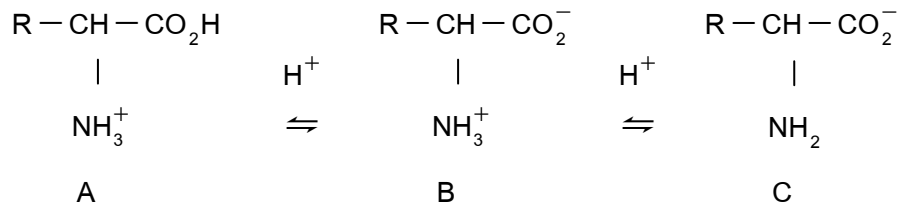
จากสมการที่ 5.28

$$\begin{aligned} D^{\text{OAc}} &= \frac{K_d^{\text{OAc}} \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \\ &= \frac{1.53 \times 1.75 \times 10^{-5}}{1.75 \times 10^{-5} + 0.1} \end{aligned}$$

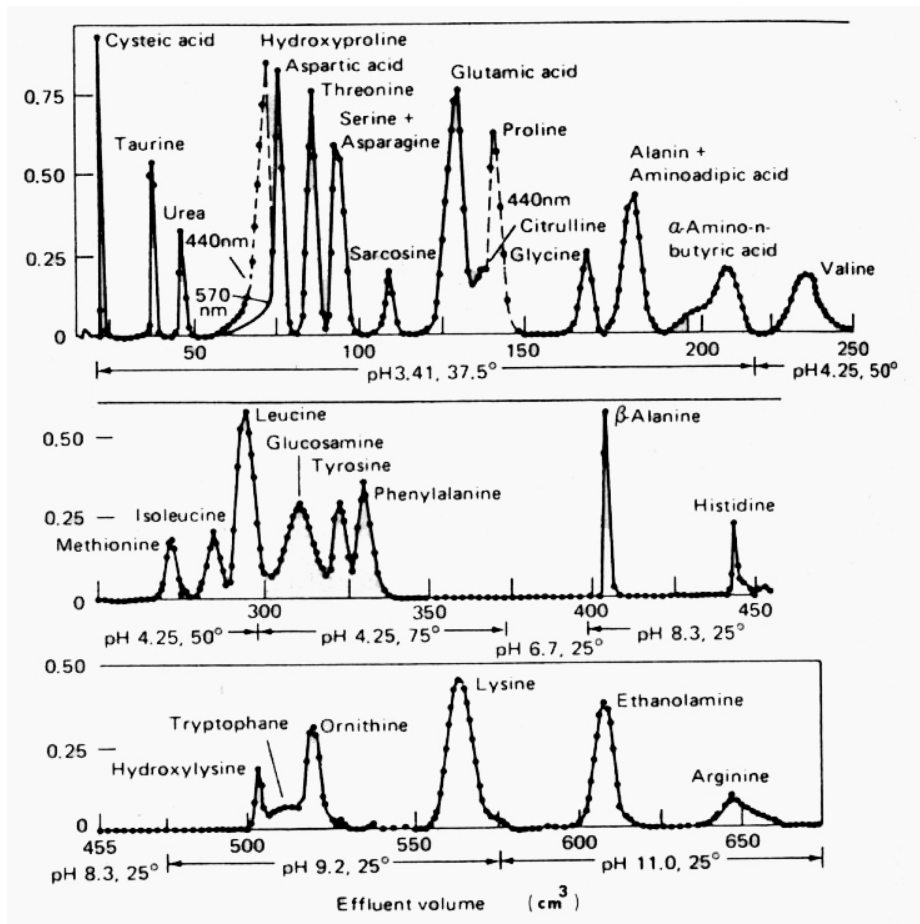
$$\therefore \text{อัตราส่วนของการกระจายของอะซิเตตไอออน} = 2.68 \times 10^{-6}$$

จะเห็นได้ว่า อัตราส่วนของการกระจายของอะซิเตตจะเปลี่ยนจากค่า 1.53 มาเป็น  $2.68 \times 10^{-6}$  เมื่ออยู่ในสารละลาย 0.1 M HCl ทำให้อะซิเตตถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ได้

ผลของ pH ที่มีต่อการอีลุตไอออนออกจากคอลัมน์มีความสำคัญมากในการประยุกต์ใช้กับการแยกสารจำพวกกรดอะมิโน ซึ่งเป็นสารประกอบแอมโฟเทอริก (amphoteric substance) คือ แสดงฤทธิ์เป็นได้ทั้งกรดและเบส ในสารละลายของกรดอะมิโนจะมีสมดุลของโมเลกุลเกิดขึ้น 3 ชนิด คือ



กรดอะมิโนที่อยู่ในรูป B เรียกว่า สวิตเทอเรียนไอออน (Zwitterion ion) pH ที่ทำให้กรดอะมิโนอยู่ในรูป B ได้ เรียกว่า จุดไอโซอิเล็กทริก (isoelectric point) ประจุของโมเลกุลนี้ถือว่า มีค่าเท่ากับ 0 ในสารละลายที่เป็นกรดมากขึ้น กรดอะมิโนจะอยู่ในรูป A และในสารละลายที่เป็นเบส (pH สูงขึ้น) กรดอะมิโนจะอยู่ในรูป C กรดอะมิโนแต่ละชนิดจะมีจุดไอโซอิเล็กทริกแตกต่างกัน ดังนั้น โดยการควบคุม pH ของตัวอีลุตจะทำให้สามารถแยกกรดอะมิโนแต่ละตัวออกจากกันได้ ดังแสดงในรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.6 การแยกกรดอะมิโนโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิและ pH ของตัวอีลูทเป็นขั้น ความเข้มข้นของสารละลายที่ถูกอีลูทออกมา (effluent) วัดได้จากเครื่องมือสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ที่มีความยาวคลื่น 440 และ 570 nm. ตัวอีลูทที่ใช้คือ สารละลายบัฟเฟอร์ของโซเดียมซีเตรต pH 3.41 ถึง 6.7 และโซเดียมคาร์บอเนต - ไบคาร์บอเนตบัฟเฟอร์ pH 6.7 ถึง 11.0 เรซินที่ใช้คือ Dower 50-X8 ในรูปของ  $\text{Na}^+$

วิธีการปฏิบัติสามารถทำได้โดยผ่านสารละลายผสมของกรดอะมิโนที่ควบคุม pH ลงในคอลัมน์ที่บรรจุเรซินผสมไว้ คือมีทั้งแคทไอออนเรซินและแอนไอออนเรซิน กรดอะมิโนที่อยู่ในรูปที่มีประจุ (รูป A และ C) จะถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ทั้งสองชนิดในขณะที่กรดอะมิโนที่อยู่ในรูปไม่มีประจุ (Zwitterion ion, รูป B) จะถูกอีลูทออกมาโดยการทำให้สารละลายมี pH ต่างๆ ที่ทำให้กรดอะมิโนแต่ละตัวอยู่ในรูปที่ไม่มีประจุตามลำดับก็จะทำให้กรดอะมิโนแต่ละตัวแยกออกจากกันได้ ดังแสดงในรูปที่ 5.6 การวิเคราะห์หาปริมาณของกรดอะมิโนแต่ละตัวที่แยกออกมาจาก



### ผลของสารคอมเพลกซ์ซิงเอเจนต์ (Effect of Complexing agents)

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนจะมีผลทำให้สมมูลของการแลกเปลี่ยนไอออนเปลี่ยนไป เพราะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีผลทำให้ประจุของไอออนที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนเกิดการเปลี่ยนแปลงได้หรือถ้าเติมลิแกนด์ชนิดที่มีโมเลกุลเป็นกลาง ประจุของไอออนจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน แต่จะทำให้สมมูลของการแลกเปลี่ยนเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ตัวอย่างนี้ ได้แก่ การผ่านสารละลายของโลหะไอออนบางตัวลงในคอลัมน์ ไอออนของโลหะนี้เมื่ออยู่ในสารละลายของน้ำจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลของน้ำ (aquo complex) ซึ่งไม่ทำให้ประจุของไอออนเปลี่ยนแปลง หรือถ้าเติมคอมเพลกซ์ซิงเอเจนต์ที่ไม่มีประจุ เช่น  $\text{NH}_3$  ลงไปในสารละลายของไอออน จะไม่ทำให้ประจุของไอออนเปลี่ยนแปลงเช่นกัน การแลกเปลี่ยนไอออนก็ยังเกิดขึ้นได้เหมือนเดิมแต่สมมูลของการแลกเปลี่ยนจะเปลี่ยนไป เนื่องจากเกิดความแตกต่างทางความประพฤติของไอออนกับสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะคงที่สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนชนิดหนึ่ง ๆ การคำนวณหาค่าสมมูลของการแลกเปลี่ยนสามารถทำได้เมื่อทราบความเข้มข้นของโลหะไอออน ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยพิจารณาจากเศษส่วนของไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย ( $\alpha_M$ ) เช่นเดียวกับผลของ pH

$$\alpha_M = \frac{[M^+]}{C_M}$$

$$\therefore [M^+] = \alpha_M C_M = \alpha_M ([M^+] + [M(\text{NH}_3)^+] + \dots + [M(\text{NH}_3)_n^+])$$

$$\text{โดยที่ } \alpha_M = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[\text{NH}_3]^n} \quad **$$

$$\text{จะได้ } D^M = K_d^M \alpha_M = Q_H^M \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots\dots(5.30)$$

เมื่อเรซินอยู่ในรูปของ  $\text{H}^+$

$$\text{และได้ } D^M = K_d^M \alpha_M = Q_{\text{Na}}^M \frac{[\text{NaR}]}{[\text{Na}^+]} \quad \dots\dots\dots(5.31)$$

เมื่อเรซินอยู่ในรูปของ  $\text{Na}^+$

ในกรณีนี้ถ้าคอมเพลกซิงเอเจนต์เป็นสารที่แรง คือทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดี  $\alpha_M$  จะมีค่าน้อยมีผลทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนมีประสิทธิภาพลดลง

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก คือเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนที่มีอยู่เดิม เช่น ไอออนของโลหะ  $\text{M}^{n+}$  เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ( $\text{Y}^{4-}$ ) จะให้สารประกอบเชิงซ้อน  $\text{MY}^{(4-n)-}$  ซึ่งมีประจุตรงข้ามกับ  $\text{M}^{n+}$  ในกรณีเช่นนี้ ถ้าใช้เรซินชนิดแคตไอออนเอ็กซ์เชนจ์ การคำนวณหาค่าอัตราส่วนของการกระจายและสมดุลของการแลกเปลี่ยนคิดได้แบบเดียวกับการใช้คอมเพลกซิงเอเจนต์ที่ไม่ทำให้ประจุของโลหะไอออนเปลี่ยนแปลง (คือคิดจากสมการที่ 5.31) ซึ่งจะพบว่า การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นน้อยมากจนเกือบไม่มีเลยหรือเป็นศูนย์ แต่ถ้าพิจารณาว่าในสารละลายส่วนใหญ่มีไอออนที่เป็นประจุลบ ดังนั้น จึงใช้แอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินในการแลกเปลี่ยน เราสามารถพิจารณาค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนและอัตราส่วนของการกระจายได้ดังนี้ (สมมติให้ประจุของโลหะ คือ +2 เกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{MY}^{2-}$  และเรซินที่ใช้อยู่ในรูปของคลอไรด์)

$$D^M = K_d^M \alpha_{\text{MY}} = \frac{[\text{R}_2(\text{MY}^{2-})]}{C_{\text{MY}}} = Q_{2\text{Cl}}^{\text{MY}} \frac{[\text{RCl}]^2}{[\text{Cl}]^2} \quad \dots\dots\dots(5.32)$$

---

\*\* ศึกษาวิธีการหาค่าเศษส่วนของโลหะ M ในสารละลายที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ในหนังสือเคมีวิเคราะห์พื้นฐาน (CM233) รหัสการพิมพ์ 47300 เรียบเรียงโดย รศ. ชุตติมา ศรีวิบูลย์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2547, หน้า 712.

$C_{MY}$  คือ ความเข้มข้นรวมของ  $M^{2+}$  ( $[M^{2+}] + [MY^{2-}]$ )

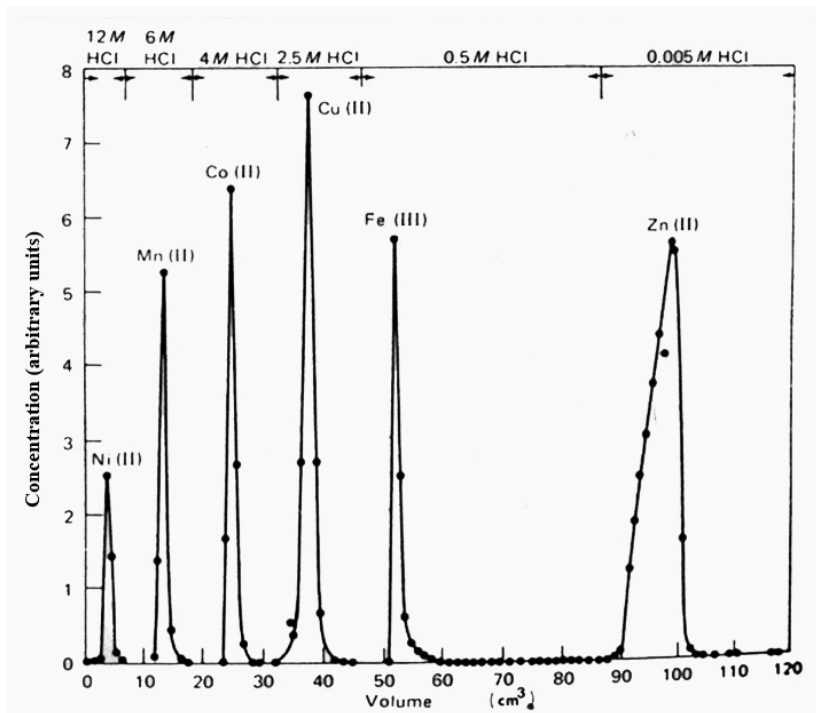
$$\alpha_{MY} = \frac{[MY]}{[M^{2+}] + [MY^{2-}]}$$

การแลกเปลี่ยนสามารถเกิดได้ดีเมื่อคอมเพลกซิงเอเจนต์เป็นสารที่แรงซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับ  $M^{2+}$  คือมีค่า  $K_f$  สูงๆ จะเห็นว่ามีผลตรงกันข้ามกับการใช้แคทไอออนแอ็กซีเจนเรซิน วิธีการทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้สารคอมเพลกซิงเอเจนต์ทำให้เกิดประจุตรงข้ามจะสามารถทำการอีลูทไอออนของโลหะต่างๆ ให้แยกออกจากกันได้ดีโดยควบคุมความเข้มข้นของสารคอมเพลกซิงเอเจนต์ โลหะบางกลุ่ม เช่น พวกแรร์เอิร์ท และพวกโลหะทรานสิชันบางตัว เมื่อทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับแคทไอออนแอ็กซีเจนเรซินพบว่า การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ไม่ดี ทั้งนี้เป็นเพราะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลของน้ำ การแลกเปลี่ยนสามารถทำได้ดีขึ้นโดยทำให้โลหะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุตรงข้ามกับโลหะโดยใช้คอมเพลกซิงเอเจนต์พวกคลอไรด์ โบรไมด์ หรือฟลูออไรด์ การอีลูทสามารถทำได้โดยควบคุมความเข้มข้นของคอมเพลกซิงเอเจนต์ ดังแสดงในรูปที่ 5.7 แต่ถ้าคอมเพลกซิงเอเจนต์เป็นสารประกอบประเภทกรดอ่อนหรือเบสอ่อนหรือเกลือของมัน การควบคุม pH จะมีผลต่อความเข้มข้นของคอมเพลกซิงเอเจนต์ด้วย การควบคุมเงื่อนไขในการอีลูทจะซับซ้อนขึ้น เช่น ถ้าคอมเพลกซิงเอเจนต์ คือ EDTA ซึ่งจะมีองค์ประกอบอย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้น ต้องพิจารณาค่า  $\alpha_{MY}$  ของสมการที่ 5.32 ให้ลึกซึ้งขึ้น โดยมี pH เข้ามาเกี่ยวข้อง

$$\text{จะได้ } \alpha_{MY} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] + [MY^{2-}]} = \frac{K_f \alpha_Y C_T}{1 + K_f \alpha_Y C_T} \dots\dots\dots(5.33)$$

$$\text{เมื่อ } \alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4}$$

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2 Y^{2-}] + [H_3 Y^-] + [H_4 Y]$$



รูปที่ 5.7 การแยกโลหะทรานสิชันโดยใช้เรซินชนิดแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์ Dowex-1 ขนาดของคอลัมน์ 26 ซม. X 0.29 ซม. อัตราการไหล 0.5 ซม./นาที Reprinted from K.A. Kraus and G.E. Moore, J.Am.Chem. Soc., 75 (1953) 1460. Copyright 1953 by the American Chemical Society.

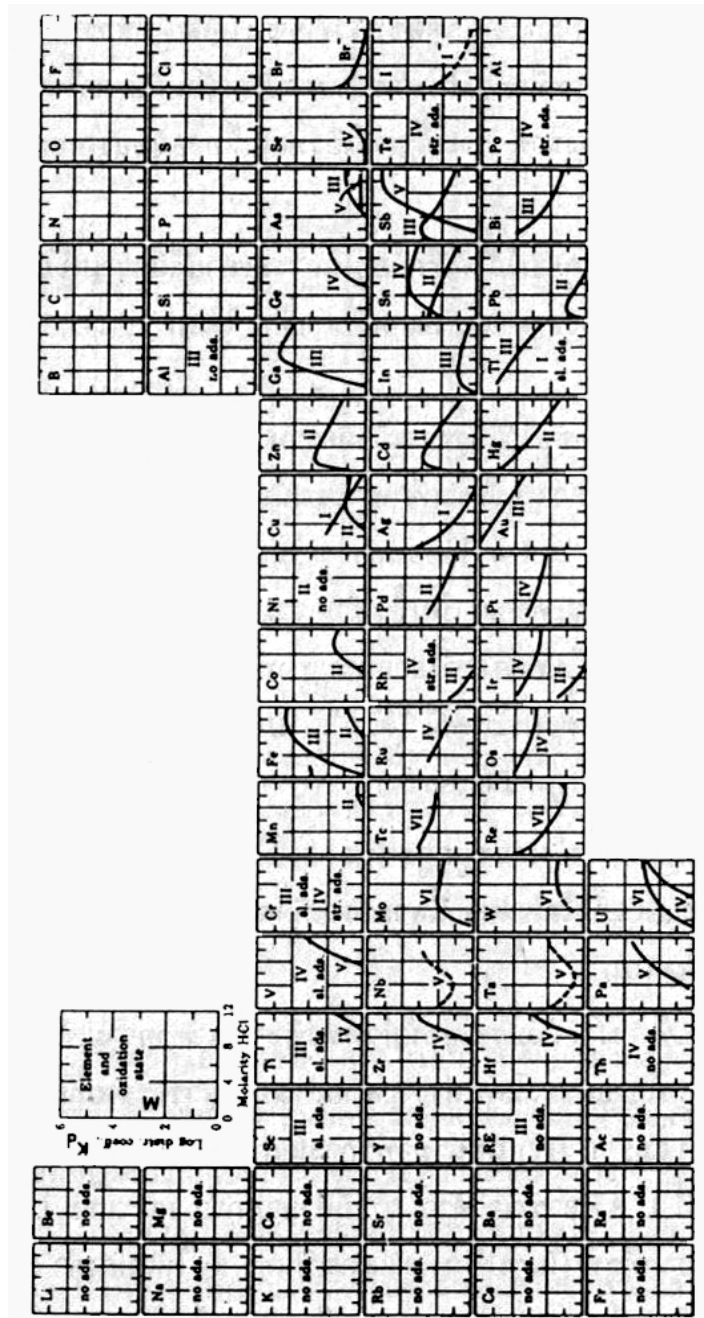
การแยกไอออนของโลหะในสารละลายของกรดเกลือสามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ได้เป็นอย่างดี นักเคมีชื่อ Kraus และผู้ร่วมงานได้ศึกษาความสามารถในการถูกดูดซับหรือแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างธาตุหมู่ต่างๆ ที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของคลอไรด์กับแอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ HCl ต่างๆ กัน ทำให้ทราบความสามารถและลักษณะเคอร์ฟของการแลกเปลี่ยนของโลหะต่างๆ ซึ่งสรุปได้ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 5.8 ซึ่งได้แสดงเป็นค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย ( $K_d$ ) โลหะบางตัวสามารถดูดซับไว้ที่เรซินได้ดี เมื่อมีความเข้มข้นของ HCl สูง บางตัวถูกดูดซับไว้ได้ดีเมื่อมีความเข้มข้นของ HCl ต่ำ เราสามารถจัดประเภทหรือกลุ่มของโลหะที่มีความประพฤติต่างกันไว้ได้ 4 กลุ่ม คือ

ก. ประเภทของโลหะที่ไม่สามารถถูกดูดซับไว้ที่เรซินได้เลยในสารละลายของกรดเกลือหรือได้ก็น้อยมาก โลหะประเภทนี้จะไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคลอไรด์ไอออนได้แก่

ข. ประเภทที่สามารถถูกดูดซับไว้ได้เล็กน้อยในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ HCl สูงๆ ได้แก่ กลุ่ม IV A ในตารางธาตุ และไอออนอื่นๆ อีก ได้แก่ Ti (IV), Th (IV), Fe (II), Ce (IV), U (VI), และ U (V)

ค. ประเภทที่สามารถถูกดูดซับไว้ได้สูงสุดเมื่อมีความเข้มข้นของ HCl เหมาะสม ถ้าความเข้มข้นมากกว่าหรือน้อยกว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมนั้นจะทำให้การดูดซับน้อยลง ทั้งนี้ เพราะเมื่อมีความเข้มข้นของ HCl ต่ำ ไอออนต่างๆ ในสารละลายจะมีประจุเฉลี่ยในทางบวก การดูดซับจึงมีค่าน้อย แต่จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ HCl เพิ่มขึ้น และเมื่อมีความเข้มข้นของ HCl สูงเกินไปคลอไรด์ไอออนจะแย่งทำหน้าที่ในการแลกเปลี่ยนได้ ทำให้การดูดซับของโลหะลดลง โลหะประเภทนี้ ได้แก่ Fe (III), Co (II), Zn (II), Cd (II), Ga (III), In (III), Sn (IV), Pb (II), Sb (III) และ Sb (V)

ง. ประเภทที่มีความสามารถในการถูกดูดซับลดลงเมื่อความเข้มข้นของ HCl เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ HCl ต่ำ โลหะเหล่านี้สามารถเกิดคลอไรด์คอมเพลกซ์ที่เสถียรได้แก่ Au (III), Pd (II) และ Re (III)



รูปที่ 5.8 ตารางแสดงสัมประสิทธิ์ของการกระจายของธาตุต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้น HCl โดยใช้แอนไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินชนิด Dowex-1

ที่มา: จาก K.A. Kraus and F. Nelson, Proceeding of the First United Nation International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 7 (1956), 113.

## เทคนิคในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์ (Ion exchange technique)

การวิเคราะห์โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนมีเทคนิคในการทำ 2 แบบ คือ เทคนิคของแบบทซ์ (Batch technique) และเทคนิคของคอลัมน์ (Column technique)

**วิธีการทำแบบแบบทซ์ (Batch technique)** วิธีการนี้สามารถทำได้โดยใส่เรซินลงในสารละลายที่ต้องการแยก คนหรือเขย่าจนแน่ใจว่าเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนจนถึงสมดุล จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้เฟสทั้งสองแยกออกจากกัน จะได้ไอออนที่ต้องการแยกถูกแยกไปอยู่ในเฟสของเรซิน วิธีการนี้จำเป็นต้องคำนวณหาปริมาณของเรซินที่ใช้ให้เพียงพอสำหรับการแยก และอัตราส่วนของการกระจายต้องมีค่าสูง

ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเพียงอย่างเดียวไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับและไม่ถูกดูดซับได้ ในการทดลองเราจำเป็นต้องหาปริมาณของเรซินที่ต้องใช้ในการแลกเปลี่ยน ดังนั้น เราจำเป็นต้องคำนวณหาสัดส่วนของปริมาณไอออนในเรซินต่อปริมาณของไอออนในสารละลาย

$$\frac{\text{ปริมาณของโลหะไอออนในเรซิน}}{\text{ปริมาณของโลหะไอออนในสารละลาย}} = \frac{[MR] \times g}{[M^+] \times V} \dots\dots\dots(5.35)$$

ในเมื่อ  $D^M = \frac{[MR]}{[M^+]}$  และ  $g =$  น้ำหนักเป็นกรัมของเรซิน

$$\frac{\text{ปริมาณของโลหะไอออนในเรซิน}}{\text{ปริมาณของโลหะไอออนในสารละลาย}} = \frac{D^M g}{V} \dots\dots\dots(5.36)$$

เมื่อทราบค่าอัตราส่วนของการกระจายและปริมาตรของสารละลายที่ใช้จะสามารถคำนวณหาน้ำหนักของเรซินที่ต้องใช้ในการทดลองได้ หรือถ้าทราบอัตราส่วนของการกระจาย ปริมาณของเรซินที่ใช้และปริมาตรของสารละลายเราสามารถคำนวณได้ว่าไอออนของโลหะจะถูกดูดซับไปได้เท่าไรหรือองค์ประกอบของการแลกเปลี่ยนมีค่าเท่าไร

**ตัวอย่างที่ 5.6** ไอออนของโลหะชนิดหนึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเท่ากับ  $2.0 \times 10^5$  เมื่อใช้เรซิน Dowex 50-X 8 ถูกนำมาทำการแลกเปลี่ยนแบบแบช ถ้าต้องการให้การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ 99.99% เมื่อสารละลายของโลหะมีปริมาตร 50 ลบ.ซม. จะต้องใช้เรซินกี่กรัม

**วิธีทำ** เมื่อต้องการให้การแลกเปลี่ยนเกิดขึ้นได้ 99.99% แสดงว่า เมื่อปริมาณของโลหะเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 100 จะถูกดูดซับเข้าไปอยู่ในเรซิน 99.99 และเหลืออยู่ในสารละลาย 0.01

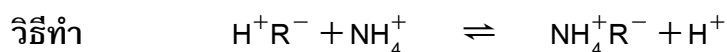
จากสมการที่ 5.36 แสดงว่า

$$\frac{99.99}{0.01} = \frac{2.0 \times 10^5 \times g}{50}$$

$$\therefore g \cong 2.5$$

นั่นคือ ต้องใช้เรซินจำนวน 2.5 กรัม

**ตัวอย่างที่ 5.7** แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินชนิด Dowex 50-X 8 มีค่าความจุเท่ากับ 5 มิลลิกรัมสมมูล/กรัม ถูกนำมาเขย่ากับสารละลาย 0.01 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  จำนวน 40 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่าองศาของการแลกเปลี่ยนเมื่อเขย่าจนถึงสมดุล



จากตารางที่ 5.4  $Q_{\text{H}}^{\text{NH}_4} = 2.0$

$$D^{\text{NH}_4} = Q_{\text{H}}^{\text{NH}_4} \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}^+]} = 2.0 \times \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}^+]}$$

สมมติว่า  $x$  มิลลิกรัมสมมูลของ  $\text{NH}_4^+$  สามารถแลกเปลี่ยนกับเรซิน แสดงว่าจะให้  $\text{H}^+$  เท่ากับ  $x$  มิลลิกรัมสมมูลมาอยู่ในสารละลาย

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{x}{40} \text{ มิลลิกรัมสมมูล/ลบ.ซม.}$$

$$[\text{HR}] = 5 - x \text{ มิลลิกรัมสมมูล/กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจากปริมาณของ } \text{NH}_4^+ \text{ มีอยู่ทั้งหมด} &= 0.01 \times 40 \\ &= 0.4 \text{ มิลลิกรัมสมมูล} \end{aligned}$$



แสดงว่า  $x$  ต้องมีค่าไม่มากกว่า 0.4 มิลลิกรัมสมมูล ดังนั้น ค่า 0.4 จึงเป็นค่ามากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ของ  $x$

ถ้าให้  $x$  มีค่ามากที่สุดจะได้

$$[H^+] = \frac{0.4}{40} = 0.01$$

$$[HR] = 5 - 0.4 = 4.6$$

$$\therefore D^{NH_4} \leq 2.0 \times \frac{4.6}{0.01} = 920$$

แทนค่าลงในสมการที่ 5.36

$$\frac{\text{ปริมาณของ } NH_4^+ \text{ ในเรซิน}}{\text{ปริมาณของ } NH_4^+ \text{ ในสารละลาย}} = \frac{D^{NH_4} g}{V} = \frac{920 \times 1}{40}$$

$$= 23$$

ในเมื่อ  $x$  คือ มิลลิกรัมสมมูลของ  $NH_4^+$  ที่แลกเปลี่ยนกับเรซิน

$$\therefore \frac{x}{0.4 - x} = 23$$

$$x = 0.383$$

$$\therefore \text{องศาของการแลกเปลี่ยน} = \frac{0.383}{0.40} \times 100 = 95.75\%$$

**ตัวอย่างที่ 5.8** จากโจทย์ในลักษณะเดียวกับตัวอย่างที่ 5.7 แต่เปลี่ยนสารละลายตัวอย่างเป็น 0.005 M  $MgCl_2$  (แทนที่จะเป็น 0.01 M  $NH_4Cl$ ) จงหาสัดส่วนของ  $Mg^{2+}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลาย

**วิธีทำ** จากตารางที่ 5.4

$$Q_H^{Mg/2} = 1.15$$

$$\therefore Q_{2H}^{Mg} = (1.15)^2 = 1.3$$

$$D^{\text{Mg}} = Q_{2\text{H}}^{\text{Mg}} \frac{[\text{HR}]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$= 1.3 \times \left( \frac{4.6}{0.01} \right)^2 = 2.8 \times 10^5$$

แทนค่าลงในสมการที่ 5.36 จะได้

$$\frac{\text{ปริมาณของ } \text{Mg}^{2+} \text{ ในเรซิน}}{\text{ปริมาณของ } \text{Mg}^{2+} \text{ ในสารละลาย}} = \frac{D^{\text{Mg}} g}{V} = \frac{2.8 \times 10^5 \times 1}{40}$$

$$= 7.0 \times 10^3$$

ให้ปริมาณของ  $\text{Mg}^{2+}$  ในสารละลายเหลืออยู่เท่ากับ  $x$

$$\therefore \frac{(0.005 \times 40 - x)}{x} = 7.0 \times 10^3$$

$$x = 2.9 \times 10^{-5}$$

$\therefore$  ปริมาณของ  $\text{Mg}^{2+}$  ที่เหลืออยู่ในสารละลายมีสัดส่วน

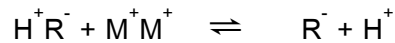
$$= \frac{2.9 \times 10^{-5}}{0.2} \times 100$$

$$= 0.014\%$$

เนื่องจากเทคนิคของแบบทชจะได้ผลดีเมื่ออัตราส่วนของการกระจายหรือค่าสมมูลของการแลกเปลี่ยนมีค่าสูง ในกรณีที่ค่าสมมูลของการแลกเปลี่ยนมีค่าต่ำ การแยกโดยใช้เทคนิคของแบบทชจะไม่ได้ผล เพราะการเกิดสมมูลของการแลกเปลี่ยนจะทำให้มีปริมาณของไอออนอยู่ในสารละลายได้มาก ไอออนจึงไม่สามารถถูกดูดซับหรือยึดไว้ที่เรซินได้หมด ด้วยเหตุนี้เทคนิคของแบบทชจึงไม่เป็นที่นิยมใช้กัน ทำให้มีความสำคัญน้อยมากในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์ เทคนิคที่ทำให้การแยกมีประสิทธิภาพสูงขึ้นโดยทำให้ไอออนสามารถถูกดูดซับไว้ที่เรซินได้หมด คือ เทคนิคของคอลัมน์

## วิธีการทำแบบคอลัมน์ (Column operations)

เทคนิคของการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์แบบคอลัมน์ ช่วยทำให้การแลกเปลี่ยนไอออน เกิดได้สมบูรณ์ขึ้น เพราะเมื่อเริ่มใส่สารตัวอย่างลงบนคอลัมน์ จะเกิดสมดุลของการแลกเปลี่ยน ขึ้น คือ



$H^+$  ที่ถูกแลกเปลี่ยนออกมาจะถูกพาให้เคลื่อนที่ลงในคอลัมน์ด้วยตัวพา ทำให้ไม่มี  $H^+$  สำหรับเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนมาทางซ้ายมือ หรือถ้ามีบางส่วนเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมาทางซ้ายมือ ได้  $M^+$  กลับคืนมา  $M^+$  ก็จะถูกพาให้เคลื่อนที่ลงในคอลัมน์พบกับ  $H^+R^-$  ส่วนใหม่ที่สามารถ แลกเปลี่ยนกันได้ อีก ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ไอออนที่อยู่ในสารละลายทั้งหมดถูกดูดซับไว้หรือยึดไว้ในคอลัมน์ได้อย่างสมบูรณ์

ถ้าสารผสมของแคทไอออน 2 ตัว คือ  $A^+$  และ  $B^+$  หรือมากกว่าถูกนำมาผ่านลงในคอลัมน์ที่บรรจุแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินที่มีปริมาณมากพอ (คือให้ความจุรวมทั้งหมดของเรซินมากกว่าปริมาณของไอออนทุกตัวรวมกัน) ไอออนทุกตัวจะถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ โดยมีแรงยึดไว้ต่างกัน ถ้า แคทไอออน  $A^+$  ถูกยึดไว้ได้เหนียวแน่นกว่า  $B^+$  เมื่อใช้ตัวอีลูทที่เหมาะสมพบว่า  $B^+$  จะถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ได้ก่อน  $A^+$  ทำให้เกิดการแยกเป็นส่วนๆ ขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของการโครมาโตกราฟี จึงเรียกเทคนิคของการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์แบบคอลัมน์นี้ว่า ไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี (Ion exchange chromatography) สามารถใช้ในการแยกไอออนที่มีค่าอัตราส่วนของการกระจายต่างกันไม่มากนักได้ ในขณะที่วิธีการแบบแบบทศทำไม่ได้

ในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์แบบคอลัมน์จำเป็นต้องทราบความหมายของคำที่ต้องใช้ ดังนี้ คือ

Influent หมายถึง สารละลายที่นำมาใส่ในคอลัมน์ ถ้าสารละลายนี้ถูกใช้ทำให้ไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์เคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ได้จะเรียกว่า eluent กระบวนการที่เกิดขึ้นเรียกว่า Elution

Affluent หมายถึง สารละลายที่ออกมาจากคอลัมน์ ถ้าสารละลายนี้มีสารที่ถูกดูดซับไว้เคลื่อนที่ออกมาด้วยจะเรียกว่า eluate

ขั้นตอนของการดำเนินการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี สามารถทำได้โดยมีหลักการดังต่อไปนี้

**1) การเลือกและเตรียมเรซิน** เรซินที่สังเคราะห์ขึ้นมีมากมายหลายชนิดต้องเลือกชนิดที่ตรงกับไอออนที่ต้องการแยก เช่น ถ้าต้องการแยกแคโทไอออนต้องเลือกเรซินชนิดแคโทไอออนแอ็กซ์เชนจ์เรซิน เลือกชนิดที่มีขนาดพอเหมาะ (mesh size) และมีองศาของการเชื่อมโยง (degree of cross linking) พอเหมาะ เรซินที่มีองศาของการเชื่อมโยงสูง จะทำให้ประสิทธิภาพของการเลือกสูงขึ้นแต่อัตราการกระจายต่ำลง Ketelle และ Boyd (ค.ศ. 1947) ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของขนาดเรซินที่มีต่ออีลูชันเคอร์ฟ (elution curve) พบว่า ลักษณะของเคอร์ฟที่ใช้เรซินขนาดเล็กจะแคบและไม่มีหาง (tailing effect) โดยทั่วไปขนาดของเรซินไม่ควรใหญ่กว่า 0.1 มิลลิเมตร และไม่ควรถูกกว่า 0.04 มิลลิเมตร เรซินไม่ควรเล็กเกินไปหากเรซินมีขนาดเล็กเกินไป สารละลายที่ใช้ในการอีลูชันจะไหลผ่านคอลัมน์ได้ช้า เรซินที่นำมาใช้ควรเป็นชนิด analytical grade (A.R.) เพราะมีขนาดได้มาตรฐานเท่ากันตลอดและปราศจากมลทิน ก่อนนำเรซินไปบรรจุในคอลัมน์ต้องแช่ในน้ำก่อนเป็นเวลานานพอสมควร หลังจากที่เราเรซินนอนกัน อาจมีบางเม็ดลอยอยู่ ให้เทเม็ดที่ลอยทิ้ง หลังจากบรรจุเรซินในคอลัมน์แล้วต้องเปลี่ยนให้เรซินอยู่ในรูปของไอออนที่ต้องการ เช่น ถ้าต้องการเปลี่ยนเรซินที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจนมาอยู่ในรูปของโซเดียม สามารถทำได้โดยการผ่านสารละลายโซเดียมคลอไรด์ลงในคอลัมน์ จนกระทั่งสารละลายที่ออกจากคอลัมน์มีฤทธิ์เป็นกลาง

ถ้ามีความจำเป็นต้องการทราบน้ำหนักของเรซิน สามารถทำได้โดยนำเรซินมาทำให้แห้ง ภายใต้อุณหภูมิที่มีการควบคุมความชื้นให้ได้มาตรฐานของความชื้นของเรซิน หลังจากนั้นจึงนำมาชั่งน้ำหนักแน่นอน

**2) การบรรจุเรซินในคอลัมน์** คอลัมน์ที่ใช้บรรจุเรซินสามารถทำได้ง่าย ๆ โดยใช้หลอดแก้วกลวงที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางและความยาวพอเหมาะกับงานที่ต้องการใช้ ด้านบนมีทางเปิดไว้สำหรับใส่สารตัวอย่างและตัวอีลูท ด้านล่างทำให้เล็กลงแล้วต่อด้วยสายยางและมีคลิปสำหรับปิดเปิดเพื่อควบคุมการไหลของสารละลายออกจากคอลัมน์ ก่อนบรรจุเรซินลงในคอลัมน์ ต้องใส่ใยแก้วลงไปก่อนเพื่อกันการรั่วไหลของเรซิน เมื่อบรรจุเรซินได้ความสูงตามต้องการแล้ว ให้ใส่ใยแก้วทับบนเรซินอีกครั้งเพื่อกันการลอยตัวของเรซินเมื่อเทสารละลายลงไป และตลอดคอลัมน์ที่บรรจุเรซินต้องไม่มีฟองอากาศแทรกอยู่

ขนาดของคอลัมน์ที่ใช้ขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออนและชนิดของไอออนที่ต้องการแยก เมื่อเปรียบเทียบคอลัมน์ 2 อัน ที่บรรจุเรซินที่มีปริมาณเท่ากัน พบว่าคอลัมน์ที่ยาวกว่าสามารถแยกไอออนออกจากกันได้ดีกว่าคอลัมน์ที่สั้น คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ในงานทั่ว ๆ ไป จะมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายในระหว่าง 8-15 มม. การเลือกใช้ควรพิจารณาจากหลักที่ว่า

**3) การใส่สารตัวอย่าง** ต้องพยายามค่อยๆใส่สารตัวอย่าง โดยนำสารตัวอย่างให้เข้าไปใกล้ส่วนบนสุดของคอลัมน์มากที่สุด อย่าทำให้กระจายติดข้างหลอดแก้ว วิธีการทำคือใช้ปิเปตดูดสารตัวอย่างมาตามปริมาณที่ต้องการ แล้วค่อย ๆ ใส่ปิเปตลงในคอลัมน์ให้ปลายของปิเปตอยู่ติดกับส่วนบนของเรซิน แล้วจึงค่อยปล่อยสารตัวอย่างออกจากปิเปต

**4) สารละลายที่ใช้ทำการอีลูท (eluent)** สารละลายที่ใช้ในการอีลูทมีความสำคัญต่อการแยกไอออนเช่นเดียวกับการเลือกเรซิน สารละลายที่เป็นตัวอีลูทที่เหมาะสมควรช่วยเพิ่มค่าการแยก (Separation factor) ทำให้การแยกมีประสิทธิภาพและรวดเร็วขึ้น ในการแยกแรร์เอิร์ท 16 ตัว ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกัน สามารถทำได้โดยเปลี่ยนแปลง pH ของตัวอีลูท Nervick (1955) ได้ศึกษาการแยกสารละลายผสมของแรร์เอิร์ทโดยใช้สารละลายซีเตรตเป็นตัวอีลูท เมื่อเพิ่ม pH ให้สูงขึ้น 0.017 หน่วยต่อชั่วโมงพบว่าการแยกแรร์เอิร์ทจาก Lu ถึง La สามารถทำได้ในเวลาเพียง 8 ชั่วโมง แต่ถ้าให้ pH ของสารละลายคงที่ ที่ 3.19 จะต้องใช้เวลานานถึง 100 ชั่วโมง หรือการแยกกรดอะมิโนชนิดต่าง ๆ สามารถทำได้โดยควบคุม pH ของตัวอีลูทเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.6 หรือถ้าต้องการแยกไอออนของโลหะทรานสิชัน สามารถทำได้โดยควบคุมความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในรูปของกรด HCl ดังแสดงในรูปที่ 5.7

**5) อัตราการไหลของตัวอีลูท (Flow rate)** อัตราการไหลหมายถึง อัตราความเร็วที่สารละลายผ่านเรซินออกมาจากคอลัมน์ มีหน่วยเป็น  $\text{cm}^3/\text{min}$ . การไหลของตัวอีลูทจะเร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับความสูงของเรซินในคอลัมน์และความหนืดของตัวอีลูท ความสูงของตัวอีลูทภายในคอลัมน์และขนาดของเรซิน ถ้าเพิ่มให้การไหลสูงขึ้นโดยใช้เรซินขนาดใหญ่ จะทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดได้ไม่ดี เคอร์ฟของการอีลูทมีฐานกว้างและมีหาง โดยปกติควรใช้อัตราการไหลต่ำขนาด  $3-10 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

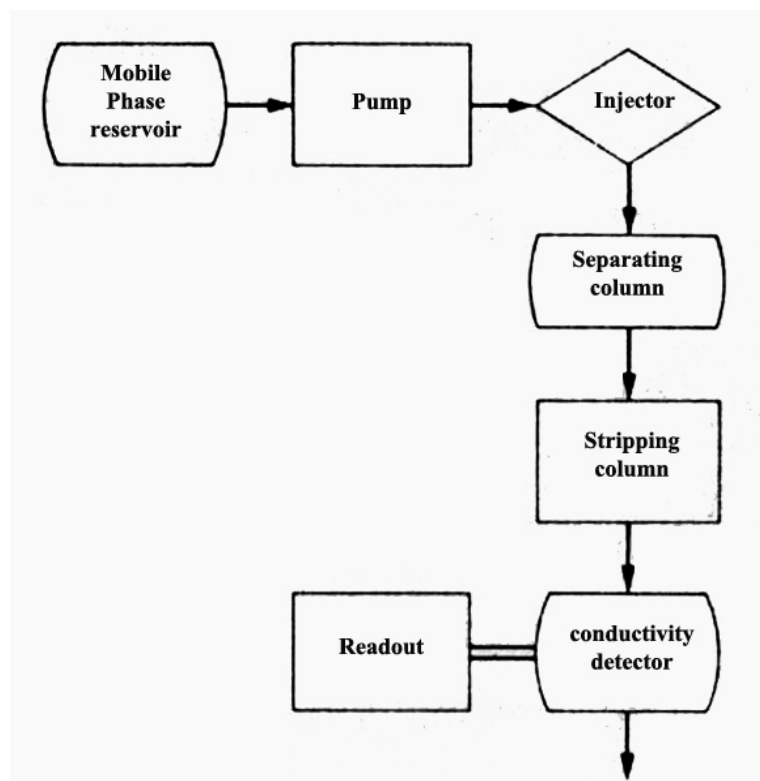
**6) อุณหภูมิ (Temperature)** อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองมีความสำคัญในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้อัตราการกระจายของไอออนสูงขึ้น และช่วยทำให้สารละลายถึงสภาวะสมดุลเร็วขึ้น อุณหภูมิสูงความต้านทานการไหลจะลดลง

7) **วิธีการวัดขนาด** ไอออนที่ผ่านออกจากคอลัมน์ต้องถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณอีกครั้งหนึ่ง ถ้าในการอีลูทต้องใช้ตัวอีลูทหลายๆ จะทำให้สารละลายที่ได้เจือจาง การวัดปริมาณโดยวิธีการธรรมดา เช่น การติเตรตและการตกตะกอนจะทำได้ยาก ซึ่งเป็นข้อเสียของวิธีการนี้ วิธีการที่จะทำได้คือการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ เช่น วัดค่าการดูดกลืนแสง, ค่าดัชนีหักเห, ค่า pH โดยวิธีโพเทนชิโอเมตรี, วิธีการทางรังสี หรือวิธีโพลารोगราฟี เป็นต้น โดยแต่ละวิธีสามารถทำได้โดยเลือกเฉพาะส่วนของสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ ที่มีสารที่สนใจออกมามากที่สุดไม่จำเป็นต้องเอาสารละลายทั้งหมด

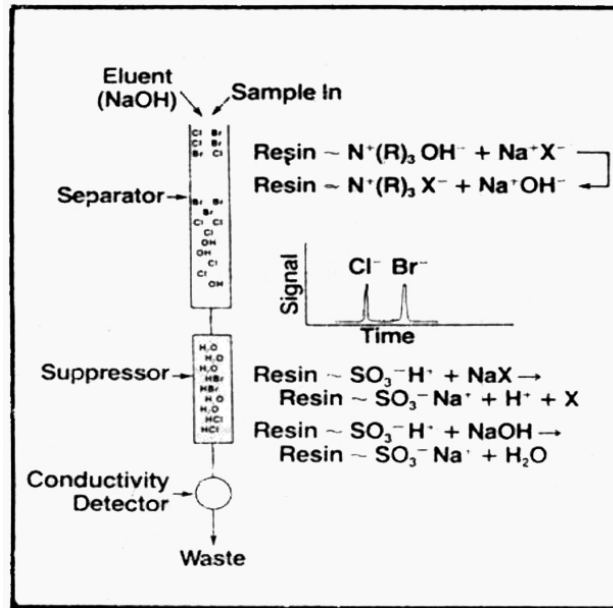
การเตรียมคอลัมน์ การใส่สารตัวอย่าง การอีลูท และการวัดขนาดตามวิธีที่กล่าวมานี้เป็นวิธีการสำหรับวิเคราะห์ธรรมดาทั่วไป ซึ่งสามารถทำการปฏิบัติได้โดยใช้เครื่องมือธรรมดาประกอบขึ้นเองได้ เนื่องจากวิธีการของไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี คือ วิธีการหนึ่งของลิควิดโครมาโตกราฟี ในเมื่อวิธีการของลิควิดโครมาโตกราฟีได้พัฒนาจนกระทั่งเกิดเทคนิคและวิธีการที่เรียกว่า HPLC ขึ้น ดังนั้น จึงสามารถใช้ไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินบรรจุในคอลัมน์สำหรับการวิเคราะห์ HPLC ได้ ซึ่งทำให้การวิเคราะห์มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และยังคงเรียกวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินนี้ว่า HPLC เช่นกัน ดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 4

## ไอออนโครมาโตกราฟี (Ion Chromatography)

เมื่อพิจารณาสารละลายที่ได้จากการอีลูท (eluate) พบว่าประกอบด้วยไอออนต่างๆ ดังนั้นการวัดขนาดของอีลูเอตที่ได้โดยวิธีวัดค่านำไฟฟ้า น่าจะเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี เพราะไอออนทุกตัวที่อยู่ในสารละลายสามารถนำไฟฟ้าได้ แต่ปรากฏว่าไม่สามารถใช้วิธีวัดค่าการนำไฟฟ้ากับไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีได้ เพราะว่าตามปกติตัวอีลูทจะมีความเข้มข้นของไอออนสูง ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของตัวอีลูทก่อนใช้งานมีค่าสูง เมื่อผ่านตัวอีลูทลงในคอลัมน์แล้วนำอีลูเอตมาวัดค่าการนำไฟฟ้าจึงไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากไอออนของสารตัวอย่าง เพราะการให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างจะน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าที่เกิดจากตัวอีลูทที่มีอยู่เดิม การแก้ปัญหาเพื่อให้สามารถใช้วิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้ากับไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีสามารถทำได้โดยทำให้ตัวอีลูทถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำก่อนที่จะผ่านเข้าไปยัง



รูปที่ 5.9 แผนภาพของเครื่องมือที่ใช้ในการทำไอออนโครมาโตกราฟี



รูปที่ 5.10 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้นในการทำไอออนโครมาโตกราฟี

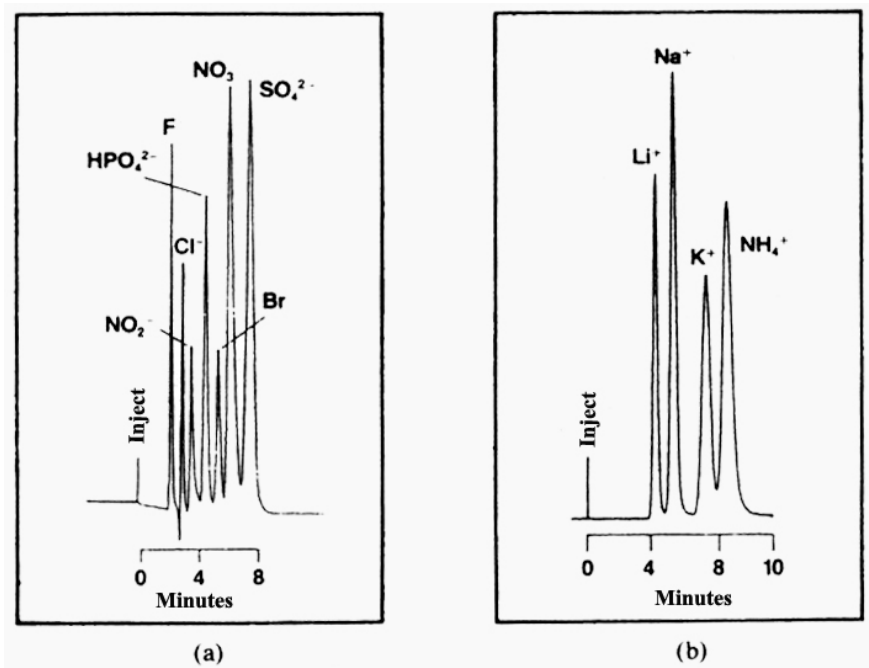
ตามรูปที่ 5.10 เป็นการแยกสารผสมของ NaCl กับ NaBr เมื่อผ่านสารตัวอย่างลงในคอลัมน์สำหรับการแยก จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง  $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$  กับไอออนของเรซินเมื่อผ่านตัวอีลูท NaOH ลงในคอลัมน์ คอลอไรต์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) ซึ่งมีค่าคงที่ในการแลกเปลี่ยนน้อยกว่าจะถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ก่อน สารละลายที่ออกจากคอลัมน์ที่ 1 ซึ่งทำหน้าที่ในการแยกจะผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่ 2 ซึ่งบรรจุแคตไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินชนิดแรง (Strong Cation - Exchange resin) ที่อยู่ในรูปของ  $\text{H}^+$  เอาไว้  $\text{Cl}^-$  หรือ  $\text{Br}^-$  ที่ถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ที่ 1 จะอยู่ในรูปของเกลือ NaCl หรือ NaBr ( $\text{NaX}$ ) จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน  $\text{Na}^+$  กับ  $\text{H}^+$  ของเรซินทำให้ได้ HCl หรือ HBr ซึ่งทำให้เกิดการนำไฟฟ้าสูงขึ้น ส่วนตัวอีลูท NaOH จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออน  $\text{Na}^+$  กับ  $\text{H}^+$  ของเรซินได้เช่นกัน ทำให้เกิด  $\text{H}_2\text{O}$  ขึ้นแทน NaOH ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของตัวอีลูทถูกทำลายไม่รบกวนค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จากตัวอย่าง ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของไอออนในสารตัวอย่าง และระยะเวลาที่ใช้ในการอีลูทสารตัวอย่างจากคอลัมน์มาเข้าดีเทคเตอร์ (Detector) หรือรีเทนชันไทม์ (retention time) จะขึ้นอยู่กับชนิดของไอออน ทำให้สามารถประยุกต์วิธีการนี้สำหรับวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณและการวิเคราะห์ทางคุณภาพได้เช่นเดียวกับวิธีการของ GC และ HPLC วิธีไอออนโครมาโตกราฟีได้ถูกพัฒนาและปรับปรุงส่วนของคอลัมน์ที่ใช้ในการแยกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นใช้เวลาน้อยลงและใช้ได้กับ



วิธีไอออนโครมาโตกราฟีสามารถใช้ในการวิเคราะห์สารต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของไอออนได้ทุกชนิด ทั้งสารอินทรีย์ อนินทรีย์ โดยแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ ประเภทแอนไอออน และ แคทไอออน ดังแสดงในตารางที่ 5.5 ลักษณะของโครมาโตแกรมที่ได้มีรูปร่างเหมือนกับโครมาโตแกรมที่ได้จากการทำ GC และ HPLC ดังแสดงในรูปที่ 5.11 วิธีไอออนโครมาโตกราฟีเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ดีวิธีหนึ่ง สามารถขจัดปัญหาในการวิเคราะห์ได้หลายประการ เช่น ปัญหาการรบกวนจากสารมลทิน ปัญหาการเตรียมสารตัวอย่าง เพราะวิธีนี้สามารถนำสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวมาทำการวิเคราะห์ได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านขบวนการเตรียมที่ยุ่งยาก ปัญหาการฟิสชันหรือแสดงเอกลักษณ์ (identify) สารตัวอย่าง เพราะวิธีนี้สามารถทำได้ง่าย

**ตารางที่ 5.5** การแบ่งชนิดของไอออนที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีไอออนโครมาโตกราฟี

<u>Anions</u>	<u>Capability</u>
Inorganic	Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Sulfite, Sulfate, Phosphite, Hypophosphite, Sulfide, Thiosulfate, Chlorite, Perchlorate, Chlorate, Hypochlorite, Cyanide, Thiocyanate, Gold (I and III) Cyanide, Cobalt (III) Cyanide, Iron (II and III) Cyanide, Borate, Bromate, Iodate, Fluoroborate, Arsenate, Selenate, Selenite, Chromate, Tungstate, Molybdate, Rhenate, Carbonate, Azide, Tripolyphosphate, Pyrophosphate.
Organic Acids	Acetate, Formate, Propionate, Butyrate, Lactate, Maleate, Malonate, Oxalate, Succinate, Tartrate, Quinate, Pyruvate, Mono-, di-, and tri-chloroacetates, Benzoate, Adipate, Acrylate, Citrate, Fumarate, Hydroxycitrate, Itaconate, Methacrylate, Phthalate, EDTA, NTA.
Other Organics	Phenols, Mercaptans, Aromatic and Aliphatic Sulfates and Sulfonates, Aliphatic Phosphonates and Phosphates, Disulfides, Sugars, Alcohols, Choline, Formaldehyde.
<u>Cation</u>	<u>Capability</u>
Alkali	Lithium, Sodium, Potassium,
Metals	Rubidium, Cesium.
Alkaline-Earths	Magnesium, a Calcium, Barium, Strontium.
Heavy & Transition Metals	Iron (II and III), Copper, Nickel, Cobalt, Lead, Zinc, Cadmium, Aluminum, Maganese.
Amines & Amino Acids	Ammonium, Mono-, di-, and tri-alkylamines, Alkanolamines, Didmines, Quaternary Ammonium Compounds, Amino Acids: Lysin, Arginine, Alanine, Glycine, Proline etc.



รูปที่ 5.11 โครมาโตแกรมของการทำไอออนโครมาโตกราฟี

- a) สำหรับแอนไอออน
- b) สำหรับแคตไอออน

### การประยุกต์วิธีการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์

(Applications of ion – exchange columns)

การทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์แบบคอลัมน์หรือไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟีสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ได้หลายทาง ดังนี้คือ

1. การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) วิธีการทำให้บริสุทธิ์สามารถทำได้ 2 ทาง คือ

ก) ใช้เรซินที่มีประจุตรงข้ามกับสารตัวอย่างที่ต้องการทำให้บริสุทธิ์ เรซินจะจับสารที่ต้องการทำให้บริสุทธิ์ไว้ เช่น สารตัวอย่างคือแคตไอออนต้องใช้เรซิน  $R^-$  ซึ่งเป็นแคตไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินที่อาจอยู่ในรูปของ  $RH^+$  หรือ  $RNa^+$  ส่วนสารที่เป็นมลทิน ที่มีโมเลกุลเป็นกลางหรือมีประจุเป็นลบ เช่น แอนไอออนต่าง ๆ จะผ่านคอลัมน์ออกไป จากนั้นใช้ตัวอีลูทที่เหมาะสมอีลูทแคตไอออนที่ต้องการออกจากคอลัมน์ก็จะได้สารละลายของแคตไอออนที่ต้องการที่บริสุทธิ์

ข) ใช้เรซินที่สามารถจับไอออนของมลทินไว้ สารละลายตัวอย่างที่ออกจากคอลัมน์ก็จะเป็นสารละลายที่บริสุทธิ์สำหรับสารละลายที่เป็นกลางเมื่อต้องการทำให้บริสุทธิ์ต้องใช้เรซินที่สามารถจับได้ทั้งแคทไอออนหรือแอนไอออน

การประยุกต์วิธีการทำให้บริสุทธิ์ที่สำคัญ คือ การทำน้ำให้บริสุทธิ์ น้ำที่ไม่บริสุทธิ์ทั่วๆ ไปอาจมีแร่ธาตุ หรือไอออนต่างๆ ปนอยู่ ในการขจัดไอออนต่าง ๆ นี้สามารถทำได้โดยผ่านน้ำลงไป ในคอลัมน์ของเรซินผสม (mixed-bed resin) คือมีทั้งแคทไอออนและแอนไอออนเรซินที่เป็นชนิดกรดแก่และเบสแก่ในรูป  $H^+$  และ  $OH^-$  ถ้าน้ำที่ต้องการทำให้บริสุทธิ์มีเกลือต่าง ๆ ปนอยู่ เช่น  $CaCl_2$  เมื่อนำมาผ่านในคอลัมน์  $Ca^{2+}$  จะแลกเปลี่ยนไอออน  $H^+$  จากแคทไอออนเรซินได้  $H^+$  2 ตัว และ  $Cl^-$  2 ตัวก็จะแลกเปลี่ยนไอออน  $OH^-$  จากแอนไอออนเรซินได้  $OH^-$  2 ตัวเช่นกัน เมื่อมี  $H^+$  และ  $OH^-$  ที่ถูกแลกเปลี่ยนอย่างละ 2 ตัว ผลที่เกิดขึ้นก็คือ  $H_2O$  มีผลทำให้น้ำที่ผ่านออกมาจากคอลัมน์ไม่มีไอออนต่าง ๆ ปนอยู่ด้วย น้ำที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์โดยวิธีนี้เรียกว่า Deionized water น้ำที่ได้นี้มีประโยชน์มาก สำหรับใช้ในการวิเคราะห์ที่ไม่ต้องการให้มีไอออนต่าง ๆ มารบกวน แต่มีข้อเสียคือไม่สามารถขจัดพวกสารอินทรีย์และจุลินทรีย์ต่างๆ ได้ ถ้าสารอินทรีย์ที่มีอยู่เป็นอันตรายต่อเรซินผสมที่ใช้ จำเป็นต้องผ่านน้ำที่ไม่บริสุทธิ์ลงในคอลัมน์ที่บรรจุผงถ่าน (Activated charcoal) หรือทำการกลั่นมาก่อนที่จะผ่านลงในไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์

**2. การทำให้เข้มข้น (Concentration)** ไอออนต่างๆ ที่มีอยู่ในสารละลายที่เจือจางมากๆ สามารถทำให้เข้มข้นขึ้นได้โดยการผ่านสารละลายนั้นลงในไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์ เพื่อให้ไอออนเหล่านั้นสะสมอยู่ในคอลัมน์ หลังจากนั้นใช้ตัวอีลูทที่เหมาะสมปริมาณน้อยๆ จะทำให้ได้สารละลายที่มีไอออนเหล่านั้นเข้มข้นขึ้น วิธีการนี้ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่มีปริมาณน้อยๆ (trace-element) ในสารตัวอย่างต่างๆ เช่น หาปริมาณโซเดียม, ทองแดงในนมและผลิตภัณฑ์ของนม หาปริมาณแมกนีเซียม, ทองแดง, แคดเมียม ฯลฯ ในน้ำทะเลและนอกจากนี้ยังมีประโยชน์ในการแยกธาตุที่มีค่า เช่น แพลตินัม, เงิน และยูเรเนียม ออกจากสารละลายที่ได้ทำการวิเคราะห์เรียบร้อยแล้วให้กลับคืนมาใช้ประโยชน์ได้อีก

**3. การแยกเป็นส่วน ๆ (Fractionation)** การแยกของสารตัวอย่างผสมเกิดขึ้นได้ เพราะไอออนของสารตัวอย่างแต่ละชนิดมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินหรือสัมประสิทธิ์ของการกระจายแตกต่างกันดังที่กล่าวมาแล้วในตอนต้น การแยกเป็นการประยุกต์ที่สำคัญที่สุดของไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี เพราะเมื่อสารตัวอย่างผสมสามารถแยกออกจากกันได้เป็นส่วนๆ จะสามารถนำแต่ละส่วนที่แยกได้นั้นไปทำการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณหรือ



## แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. จงอธิบายความแตกต่างระหว่างแคทไอออนเอ็กซ์เซนจ์เรซินและแอนไอออนเอ็กซ์เซนจ์เรซิน
2. จงอธิบายถึงแฟกเตอร์ (factor) ที่มีผลต่อการแลกเปลี่ยนไอออน
3. ควรใช้เรซินชนิดใด (ชนิดกรดแก่หรือกรดอ่อน) เป็นแคทไอออนเอ็กซ์เซนจ์เรซิน เมื่อใช้ 0.01 M. HCl เป็นตัวทำละลาย
4. ก) ควรใช้เรซินชนิดใด เมื่อต้องการแยกสารจำพวกกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) และ pH ของสารละลายตัวอย่างควรมีค่าเท่าใด  
ข) กรดคาร์บอกซิลิกที่มีค่า  $pK_a$  เท่ากับ 4 และ 5 กรดใดจะถูกอีลูตออกมาก่อนกัน
5. จงทำนายว่าไอออน  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$  และ  $Br^-$  ไอออนใดสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแอนไอออนเอ็กซ์เซนจ์คอลัมน์ได้ดีที่สุด (ให้เรียงลำดับจากมากไปหาน้อย)
6. จงเรียงลำดับการอีลูทไอออนต่อไปนี้จากแคทไอออนเอ็กซ์เซนจ์คอลัมน์จากเคลื่อนที่เร็วไปช้า  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$
7. จงจัดลำดับของการอีลูทไอออนต่อไปนี้จากไอออนเอ็กซ์เซนจ์คอลัมน์  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$
8. จงอธิบายวิธีการหาความจุของแคทไอออนเอ็กซ์เซนจ์เรซิน โดยใช้สารละลายมาตรฐาน HCl และ NaOH และรีเอเจนต์อื่น ๆ ที่ต้องการ
9. สารละลายของโซเดียมไอออนจำนวน 200 ลบ.ซม. เข้มข้น 10 กรัม/1 ลบ.ซม. ผ่านลงในแคทไอออนเอ็กซ์เซนจ์คอลัมน์ในรูปของ  $H^+$  ถ้าความจุของเรซินมีค่าเท่ากับ 5.1 มิลลิกรัมสมมูล/ 1 กรัมของเรซินที่แห้ง จงคำนวณหาหน้าหนักของเรซินที่แห้งจำนวนน้อยที่สุดที่ต้องการบรรจุในคอลัมน์

ตอบ 6.7 กรัม

10. ไอออนของโลหะอัลคาไล (alkali) ถูกนำมาผ่านลงในแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์ในรูปของไฮโดรเจน หลังจากไอออนของโลหะแลกเปลี่ยนกับ  $H^+$  หมดแล้ว นำสารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์ (effluent) มาทำการติเตรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH ที่มีความเข้มข้น 0.0506 M. ปรากฏว่าใช้ NaOH เท่ากับ 26.70 ลบ.ซม. เมื่อผ่านไอออนของโลหะอัลคาไลจำนวน 5.00 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายโลหะอัลคาไล

ตอบ 0.270 M.

11. สารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1011 M จำนวน 1 ลบ.ตม. สามารถถูกทำให้สะเทินได้หรือไม่ด้วยการผ่านลงในคอลัมน์ที่บรรจุ 50.0 กรัมของเรซิน Amberlite ชนิด IRC-150 (H) ความจุของเรซิน IRC-150 (H) มีค่าเท่ากับ 10 มิลลิกรัมสมมูล/กรัมของเรซิน

12. แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์คอลัมน์อิ่มตัวด้วย  $Fe^{3+}$  โดยยึดกันเหนียวแน่นมากกับไอออนของเรซิน ถ้าต้องการอีลูท  $Fe^{3+}$  ออกจากคอลัมน์โดยเปลี่ยนเรซินให้อยู่ในรูปของ  $H^+$  ท่านควรใช้ 10 F  $H_2SO_4$  หรือ 6 F HCl เป็นตัวอีลูท (eluent) จงอธิบาย

13. จากรูปที่ 5.8 จงให้คำแนะนำวิธีการแยกไอออนต่อไปนี้

ก. Sn (IV), Ge (IV) และ Pb (II)

ข. As (III), Sb (III) และ Na (I)

ค. Fe (III) และ Fe (II)

ง. Mo (IV), Ag (I) และ Zn (IV)

14. ความเข้มข้นของ HCl จะมีค่าเท่ากับเท่าไร เมื่อได้จากการผ่านสารละลายที่มี NaCl หนัก 3,500 กรัม ในน้ำจำนวนเล็กน้อยลงในคอลัมน์ Dowex-50 ในรูปของ  $H^+$  โดยเก็บสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ลบ.ซม. แล้วทำปริมาตรให้พอดีชดด้วยน้ำกลั่น

15. สารละลายที่ประกอบด้วย  $Zn(NO_3)_2$ , NaCl,  $KNO_3$  และ  $Mg(NO_3)_2$  จำนวน 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาผ่านลงในคอลัมน์ของ IR-120 (H) ในรูปของ  $H^+$  จากนั้นล้างคอลัมน์ด้วย 50.0 ลบ.ซม. ของน้ำกลั่น 3 ครั้ง เก็บสารละลายที่ผ่านจากคอลัมน์ทั้งหมดในขวดรูปกรวยแล้วนำมาติเตรตกับสารละลายมาตรฐาน 0.1066 M NaOH ได้จุดยุติเมื่อใช้ NaOH เท่ากับ 23.21 ลบ.ซม. จงคำนวณหาจำนวนกรัมสมมูลของเกลือทั้งหมดที่มีอยู่ในสารละลายเริ่มต้น

16. สารตัวอย่างน้ำตาลที่มี  $\text{KNO}_3$  ปนอยู่หนัก 3.00 กรัม ถูกนำมาละลายให้มีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม. ด้วยน้ำกลั่น แล้วผ่านลงในแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินในรูปของ  $\text{H}^+$  สารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์ (effluent) ถูกนำมาติเตรตพอดีกับสารละลายมาตรฐาน 0.0100 N NaOH จำนวน 5.30 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{KNO}_3$  ในสารตัวอย่าง

ตอบ 0.179%

17. สารตัวอย่าง NaCl ถูกนำมาละลายในน้ำเพียงเล็กน้อยแล้วใส่ลงในคอลัมน์ของแคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซินในรูป  $\text{H}^+$  หลังจากนั้นล้างคอลัมน์ด้วยน้ำกลั่นจนแน่ใจว่า  $\text{H}^+$  ถูกอีลูทออกจนหมด เก็บสารละลายที่ออกจากคอลัมน์ในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ลบ.ซม. แล้วทำให้ปริมาตรพอดีด้วยน้ำกลั่น ถ้าต้องการให้สารละลายที่เจือจางในขวดวัดปริมาตรมีความเข้มข้นของ HCl เท่ากับ 0.1000 M.พอดี จงคำนวณหาว่าต้องใช้ NaCl หนักเท่าใด

18. ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของการแลกเปลี่ยนไอออน คือ

$$K_d = \frac{\text{จำนวนของไอออน/กรัมของเรซินที่แห้ง}}{\text{จำนวนของไอออน/ลบ.ซม. ของสารละลาย}}$$

จงคำนวณหาค่า  $K_d^{\text{Mg}}$  ของไอออน  $\text{Mg}^{2+}$  เมื่อ 1,000 กรัมของเรซินที่แห้งถูกนำมาเขย่ากับ 30.0 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  เมื่อถึงสมดุลนำสารละลายส่วนใส ๆ จำนวน 10.00 ลบ.ซม. มาติเตรตกับ 0.0111 F EDTA ปรากฏว่าต้องใช้ EDTA = 2.00 ลบ.ซม.

ตอบ 1320

19. ปริมาตรที่ใช้ในการอีลูท  $\text{Zn}^{2+}$  ในการทำไอออนเอ็กซ์เชนจ์โครมาโตกราฟี คือ 400 ลบ.ซม. เมื่อทราบว่คอลัมน์ที่ใช้มีปริมาตรระหว่างช่องว่างเท่ากับ 7.0 ลบ.ซม. จงคำนวณหาค่า  $K_d$  ของ  $\text{Zn}^{2+}$  ภายใต้เงื่อนไขนี้

ตอบ 56.1

20. แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซิน Dowex 50-X8 มีค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนกับ

$\text{Ag}^+$  ( $Q_M^{\text{Ag}}$ ) เท่ากับ 6.70 และมีความจุเท่ากับ 6.0 มิลลิกรัมสมมูล/กรัมของเรซิน ถูกนำมาเขย่ากับสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.010 M จำนวน 30 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการแลกเปลี่ยนไอออนเมื่อเขย่าจนถึงสมดุล

21. ถ้าต้องการให้ห้องชาของการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าเท่ากับ 98% เมื่อใช้สารละลายของไอออน 40 ลบ.ซม. เขย่ากับเรซินจนถึงสมดุล จะต้องใช้เรซินกี่กรัม เมื่อเรซินมีค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยน ( $Q_M$ ) เท่ากับ 0.79 และมีความจุ 4.0 มิลลิกรัมสมมูล/กรัมของเรซิน
22. แคทไอออนเอ็กซ์เชนจ์เรซิน Dowex 50-x4 มีค่าสมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $Zn^{2+}$  เท่ากับ 1.05 ความจุ 5.0 มิลลิกรัมสมมูล/กรัม ถ้าต้องการให้ห้องชาของการแลกเปลี่ยนมีค่าเท่ากับ 99.5% ต้องใช้สารละลายของ  $Zn^{2+}$  จำนวน 30 ลบ.ซม. เขย่ากับเรซินหนักกี่กรัม
23. สารตัวอย่างนมผงหนัก 2.5 กรัม นำมาละลายในน้ำ โปรีตินและไขมันถูกทำให้ตกตะกอนแล้วกรองทิ้ง ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 5.0 แล้วทำให้ปริมาตรพอดี 250 ลบ.ซม. จากนั้นนำ 100 ลบ.ซม. ของสารละลายนี้มาผ่านลงในคอลัมน์ของเรซินชนิด IR-400 ทองแดงไอออน ( $Cu^{2+}$ ) จะถูกจับไว้ในคอลัมน์ จากนั้นผ่าน 40.00 ลบ.ซม. ของ 6% HCl ลงในคอลัมน์ เก็บสารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์ (Eluate) ลงในบีกเกอร์ แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีโฟลารोगราฟีเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ได้ข้อมูลดังต่อไปนี้

ความเข้มข้น $Cu^{2+}$ mg/dm <sup>3</sup>	กระแสที่วัดได้ ( $\mu A$ )
1.0	83
1.25	98
1.50	121
1.75	137
1.00	162
2.25	179
2.50	201

สารตัวอย่าง 40.00 ลบ.ซม. ของทองแดง วัดค่ากระแสได้เท่ากับ 170  $\mu A$  จงหาความเข้มข้นของทองแดงเป็น  $\mu g$  ของ Cu ในสารตัวอย่างนมผงจำนวน 1 กรัม **ตอบ 8.4**

24. ถ้าสารตัวอย่างนมแห้งหนัก 25.0 กรัม ถูกนำมาวิเคราะห์แบบเดียวกันกับโจทย์ข้อ 23 ให้ค่ากระแสที่วัดได้เท่ากับ 150  $\mu A$  จงคำนวณหาความเข้มข้นของทองแดงเป็น  $\mu g$  Cu/gram milk



25. น้ำจากแม่น้ำเจ้าพระยาตอนล่างบริเวณอำเภอพระประแดง จังหวัดสมุทรปราการจะมีแคดเมียม (Cd) ปนอยู่ด้วย เมื่อนำตัวอย่างของน้ำในแม่น้ำมาจำนวน 1 ลบ.ตม. ผ่านลงในคอลัมน์ของ Dowex-50 ( $H^+$ ) ไอออนของเรซินในคอลัมน์จะจับ  $Cd^{2+}$  ไว้ จากนั้นอีลูทด้วย 100 ลบ.ซม. ของ 5% HCl เก็บสารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์จำนวน 100 ลบ.ซม. นำมาวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีโพลาโรกราฟี เทียบปริมาณของแคดเมียมจากเคอร์ฟมาตรฐาน ซึ่งมีข้อมูลดังนี้

ความเข้มข้น $Cd^{2+}$ (M)	กระแส ( $\mu A$ )
$2.0 \times 10^{-4}$	48
$4.0 \times 10^{-4}$	101
$6.0 \times 10^{-4}$	151
$8.0 \times 10^{-4}$	197
$10.0 \times 10^{-4}$	249
ตัวอย่างน้ำในแม่น้ำ	125

จากข้อมูลจงหาความเข้มข้นของ  $Cd^{2+}$  ในเทอมของ  $mg\ Cd^{2+}/dm^3$

ตอบ 5.6

