

บทที่ 4

ไอออนโครมาโทกราฟี

Ion chromatography

(IC)

บทที่ 4

ไอออนโครมาโทกราฟี

(Ion chromatography, IC)

ไอออนโครมาโทกราฟี (Ion chromatography, IC) เป็นรูปแบบหนึ่งของลิกวิด โครมาโทกราฟี สมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ที่พัฒนาขึ้นในปี 1975 ในตอนแรก ที่พัฒนาขึ้นได้อ้างถึงเฉพาะการแยกและหาปริมาณไอออนอนินทรีย์ โดยการใช้ ion-exchange column ร่วมกับ conductivity detector แต่ในปัจจุบันคำนิยามของไอออนโครมาโทกราฟีได้ขยายกว้างขึ้น โดยรวมถึงการแยกกรด และเบสของสารประกอบอินทรีย์ (organic acid and base) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล ต่ำและละลายน้ำได้ ตลอดจนการตรวจวัดก็ไม่เฉพาะเจาะจงที่จะต้องเป็น conductivity detector ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตัวอย่าง ดังนั้นในปัจจุบันจึงกล่าวได้ว่าเทคนิคของไอออนโครมาโทกราฟี ก็คือ เทคนิคของการใช้ ion-exchange column ที่เหมาะสมกับตัวอย่างแต่ละชนิดนั่นเอง มีชื่อเรียก อีกชื่อหนึ่งว่า HPIC

ตามปกติการวิเคราะห์ไอออนอนินทรีย์ทั่วไปนิยมใช้วิธี

- Titrimetric method
- Gravimetric method
- Ion selective electrode
- Polarography
- AA, UV, ICP เป็นต้น

ซึ่งวิธีการวิเคราะห์เหล่านี้สามารถวิเคราะห์ไอออนได้ครั้งละชนิดเดียว และบางวิธีมีขั้นตอน ยุ่งยาก ขนาดความเข้มข้นที่ใช้สูง และความไวต่ำ พบว่าการใช้เทคนิคและวิธีการทางไอออนโครมา โทกราฟี มีข้อดีกว่าวิธีการอื่นๆ ในหัวข้อต่อไป

- Speed
- Sensitivity
- Selectivity
- Simultaneous detection
- Stability of separation column

ไอออนอนินทรีย์ที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีไอออนโครมาโทกราฟีถูกจัดแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ ไอออนบวก(cation) และไอออนลบ(anion) ดังนี้

1) ไอออนบวก ได้แก่ไอออนของกลุ่มธาตุต่อไปนี้

1.1) **ธาตุกลุ่ม s** คือธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกสุดอยู่ใน s-orbital แบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ ธาตุหมู่ IA โลหะอัลคาไลน์ ได้แก่ Li, Na, K และ ธาตุหมู่ IIA โลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ได้แก่ Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ เป็นต้น สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้ cation exchange column แล้วตรวจวัดด้วย conductivity detector

1.2) **ธาตุกลุ่ม d** คือธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกสุดอยู่ใน d-orbital ธาตุกลุ่มนี้เรียกว่าธาตุทรานซิชัน ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นโลหะจึงเรียกว่าธาตุโลหะหนัก ได้แก่ Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺ เป็นต้น สามารถวิเคราะห์แยกได้โดยใช้ resin ที่มีหมู่ฟังก์ชันออสสมกันระหว่าง แอตไอออนและแอนไอออน ความถี่กับการตรวจวัดด้วย UV detector โดยใช้เทคนิคของ post column derivatization

2) ไอออนลบ แบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

2.1) **กลุ่มฮาโลเจน** ธาตุกลุ่มนี้จะอยู่ในรูปของแอนไอออนที่มีประจุ -1 ได้แก่ F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻

2.2) **กลุ่มของไอออนลบที่เกิดจากการรวมตัวของธาตุสองชนิด** ได้แก่ PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, ClO₄⁻, CN⁻, SCN⁻, C₂O₄²⁻ เป็นต้น

กลุ่มของไอออนลบ สามารถวิเคราะห์แยกได้โดยใช้ anion exchange column ความถี่กับการวัด ด้วย conductivity detector

สำหรับสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีโครมาโทกราฟี คือสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นกรด หรือเบสที่สามารถ protonate หรือ ionize ให้สารประกอบที่มีคุณสมบัติที่มีขั้ว การตรวจวัดสามารถเลือกตัวตรวจวัดให้เหมาะสมกับคุณสมบัติของตัวอย่างดังตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงการแบ่งชนิดของแอนไอออนและแคตไอออนที่สามารถวิเคราะห์แยกด้วยวิธีไอออน โครมาโทกราฟี และชนิดของดีเทคเตอร์ที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์

สำหรับคอลัมน์ที่ใช้ นอกจากเป็นชนิดแลกเปลี่ยนไอออน (HPIC) แล้ว ยังสามารถใช้คอลัมน์ชนิดที่ทำให้เกิดระบบของการร่อนขนาด (HPICE) และการใช้เทคนิคที่ทำให้ตัวอย่างเกิด ion – pair กับไอออนของเฟสเคลื่อนที่ (MPIC) ได้อีกด้วย

เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีโดยการใช้ conductivity detector แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ

1. Non - suppressed IC Method ใช้คอลัมน์สำหรับแยกที่มีความจุต่ำ (low capacity ion exchanger) เพียงคอลัมน์เดียว (single column) เทคนิคนี้ตัวชะ (eluent) ต้องมี low background conductivity เช่นในการแยกพวกแอนไอออน ตัวชะต้องเป็นพวก Aromatic anion, Benzoate, Phthalate ซึ่งมี low conductivity

2. Suppressed IC Method ใช้คอลัมน์ 2 ชนิด (dual column) คือคอลัมน์สำหรับแยก (separator column) กับคอลัมน์ทำหน้าที่เป็นซัพเพรสเซอร์ (suppressor) ต่อกันแบบอนุกรม

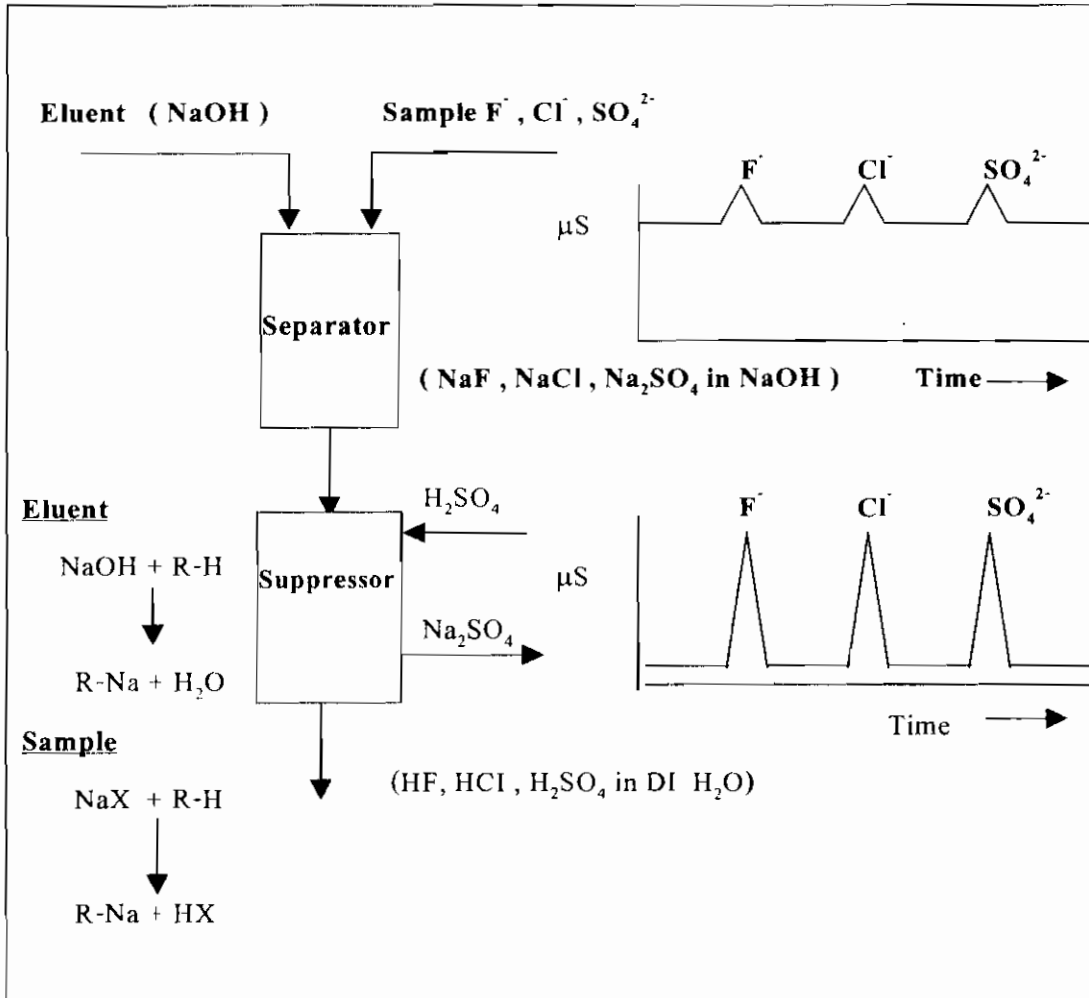
ตัวอย่าง การแยกแอนไอออน โดยใช้ระบบ suppress conductivity detector

คอลัมน์สำหรับแยก จะบรรจุเรซินหรือสารแลกเปลี่ยนแอนไอออนความจุต่ำ ทำหน้าที่แยกแอนไอออนออกจากกัน โดยใช้สารละลายผสมเจือจางของ Na_2CO_3 และ NaHCO_3 หรือ NaOH เป็นเฟสเคลื่อนที่ หรือตัวชะ

คอลัมน์ทำหน้าที่เป็นซัพเพรสเซอร์ จะบรรจุเรซินหรือสารแลกเปลี่ยนแคตไอออนที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจนไอออนความจุสูง ทำหน้าที่บังคับอิทธิพลของตัวชะไว้โดยกลไกของการแลกเปลี่ยนไอออน โดยการทำให้ตัวชะอยู่ในรูปของกรดคาร์บอนิกหรือน้ำ ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ

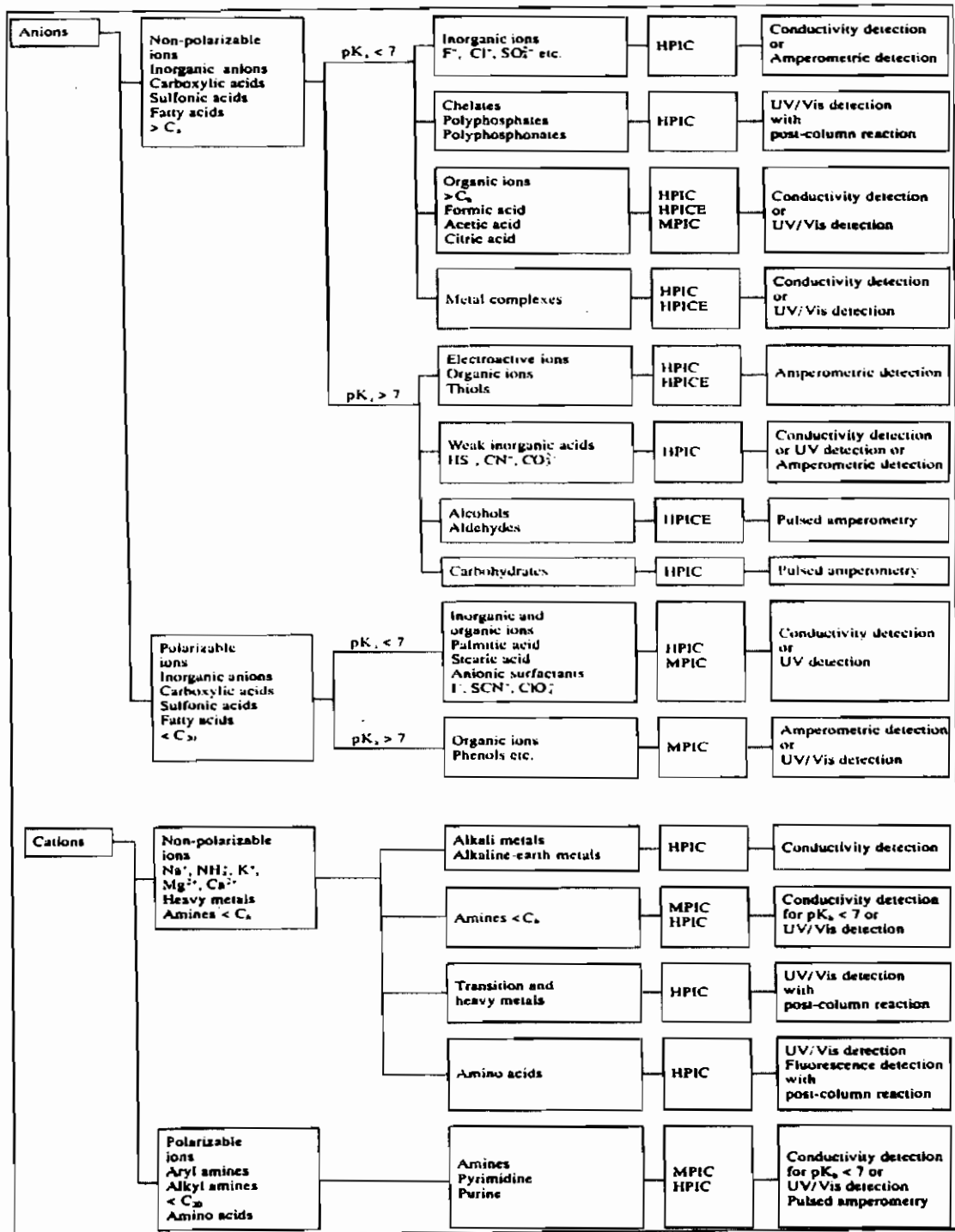
มาก เมื่อเทียบกับแอนไอออนที่ออกจากคอลัมน์เข้าสู่ระบบตรวจวัดสัญญาณในรูปของกรด ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า สำหรับการแยกโดยใช้คอลัมน์คู่นั้นจะมีความไวสูงกว่าการใช้ระบบคอลัมน์เดี่ยว (คือการใช้เทคนิค non-suppressed IC)

โดยมีระบบการทำงานดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงการทำงานของระบบ suppress IC

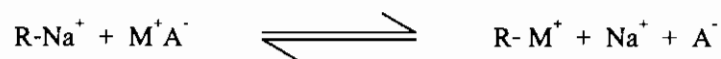
ตารางที่ 4.1 การแบ่งประเภทสารตัวอย่างที่วิเคราะห์โดยไอออนโครมาโทกราฟี และการเลือกวิธีตรวจวัด



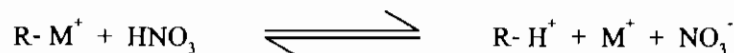
สรุปขั้นตอนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ suppress IC ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 1 เมื่อต้องการวิเคราะห์แคตไอออน M^+ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในคอลัมน์ เมื่อเรซินที่ใช้ คือ $R-Na^+$ มีขั้นตอนดังนี้

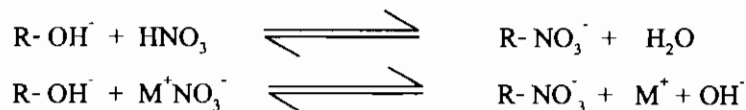
1. exchange



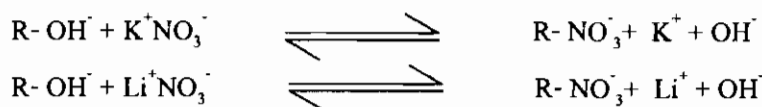
2. elute



3. Suppress

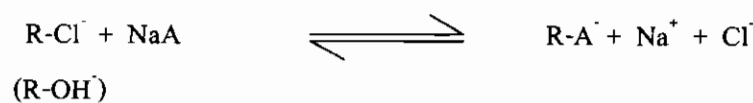


เมื่อ M^+ ได้แก่ K^+ หรือ Li^+

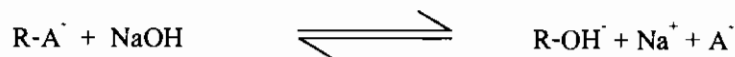


ตัวอย่างที่ 2 เมื่อต้องการวิเคราะห์แอนไอออน A^- ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในคอลัมน์ เมื่อเรซินที่ใช้ คือ $R-Cl$ มีขั้นตอนดังนี้

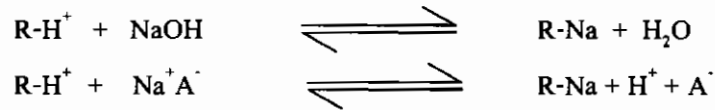
1. exchange



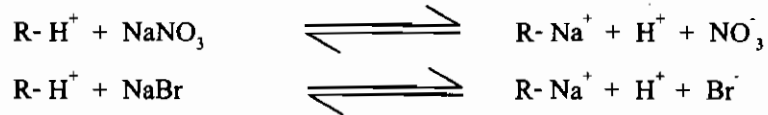
2. elute



3. Suppress



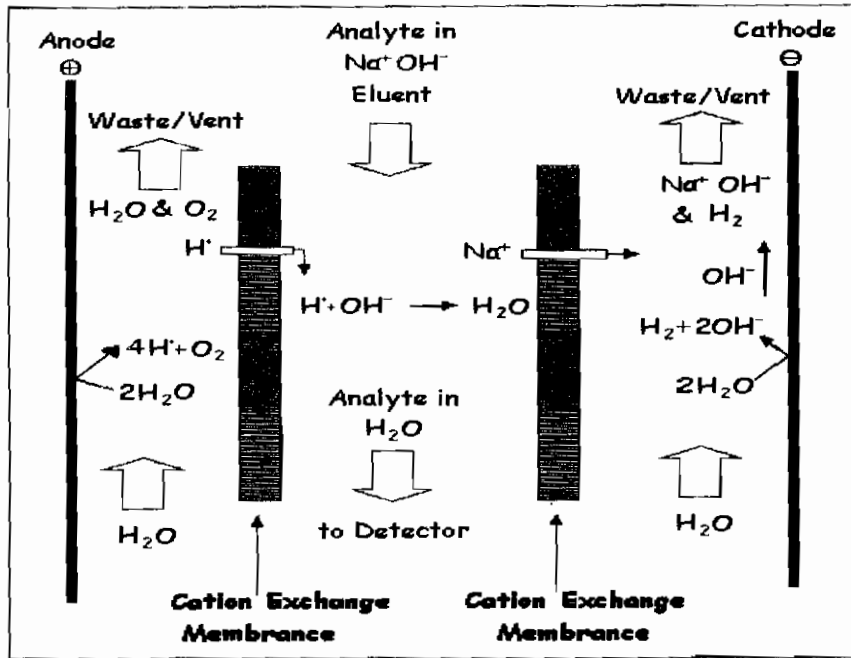
เมื่อ A⁻ ได้แก่ NO₃⁻ หรือ Br⁻



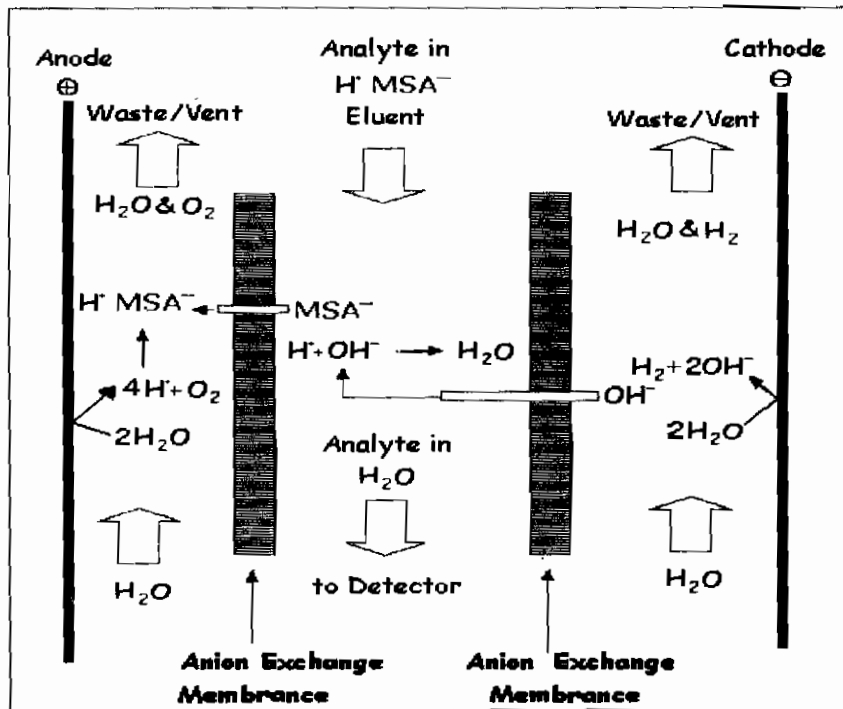
ในส่วนของคอลัมน์ที่ทำหน้าที่เป็นซัพเพรสเซอร์ ได้มีการพัฒนาจาก Chemical suppressor มาเป็นระบบกำจัดไอออนรบกวนจากตัวชะที่คืนสภาพตัวเองได้ (Self Regenerating) ซึ่งใช้หลักการของเคมีไฟฟ้า generate ให้ H⁺ และ OH⁻ ทำหน้าที่ลดค่าการนำไฟฟ้าของตัวชะ โดยระบบสามารถทำให้เกิดการ regenerate ได้อย่างอัตโนมัติ (Auto recycle)

ระบบกำจัดไอออนรบกวนจากตัวชะที่คืนสภาพตัวเองได้มีทั้งชนิดแอนไอออนและแคตไอออน (Anion Self-Regenerating Suppressor, ASRS และ Cation Self-Regenerating Suppressor, CSRS) ซึ่งมีกลไกเกิดขึ้นดังรูปที่ 4.2

AutoSuppression™ Using Anion Self Regenerating Suppression



AutoSuppression™ Using Cation Self Regenerating Suppression



รูปที่ 4.2 Anion Self-Regenerating Suppressor และ Cation Self-Regenerating Suppressor

เฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่ในไอออนโครมาโทกราฟี

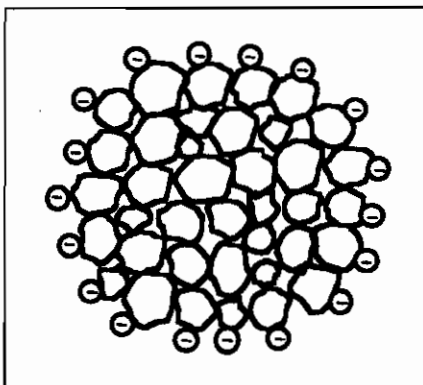
(Stationary and mobile phase for ion-chromatography)

เฟสอยู่กับที่ในไอออนโครมาโทกราฟีคือ ion exchanger ดังที่กล่าวมาแล้วในข้อที่ 2.8 (บทที่ 2) ซึ่งเป็นหลักการของการทำโครมาโทกราฟีของเหลว (liquid chromatography) ทั่วไป ส่วนในระบบของการทำไอออนโครมาโทกราฟี ได้พัฒนาขึ้นมาจากการทำ ion exchange chromatography โดยทั่วไปนั้นมีข้อแตกต่างกัน 2 ประการ คือ

1. ion exchanger ต้องมีความจุต่ำโดยอยู่ในช่วง 10-100 $\mu\text{Eq/g}$
2. ต้องมีประสิทธิภาพสูงกว่า ion - exchanger ทั่วไป

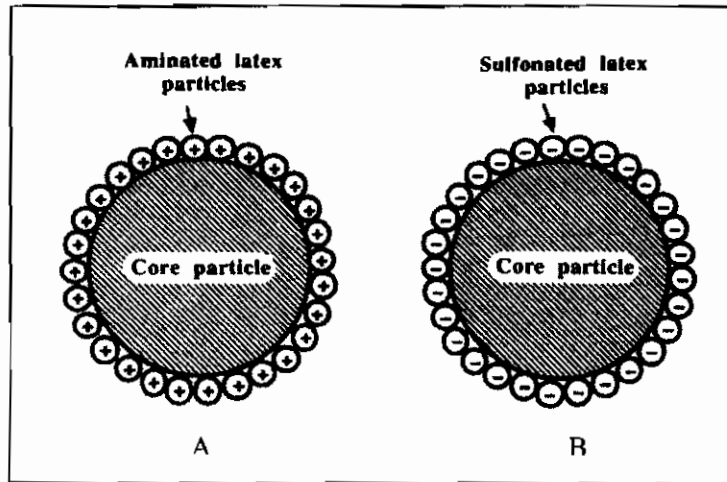
เพื่อให้ได้ ion-exchanger ที่มีมีความจุต่ำและประสิทธิภาพสูง หมู่ฟังก์ชันนอลที่เกิดการแลกเปลี่ยนควรรู้อย่างบางๆ เฉพาะที่ผิวของเฟสอยู่กับที่เท่านั้น ทำให้เป็นการลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันนอล ซึ่งก็คือการลดความจุและจำกัดการแพร่ของตัวอย่างเข้าไปสู่ภายในอนุภาค อันเป็นการลดผลของ mass transfer effect มีผลทำให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์ดีขึ้น การสังเคราะห์เพื่อให้ได้ ion - exchanger ที่มีคุณสมบัติดังกล่าว ทำได้ดังนี้ คือ

(1) ให้เวลาน้อยๆ ในการนำหมู่ฟังก์ชันนอลเข้าไปใน matrix material (อาจเป็น silica หรือ polymer base) ตัวอย่างเช่น ใช้ macro porous ของ PS-DVB bead จุ่มลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น น้อยกว่า 30 วินาที จะได้หมู่กรดซัลโฟนิก ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) ที่อยู่รอบๆ อนุภาคและไม่ลึก ดังรูปที่ 4.3



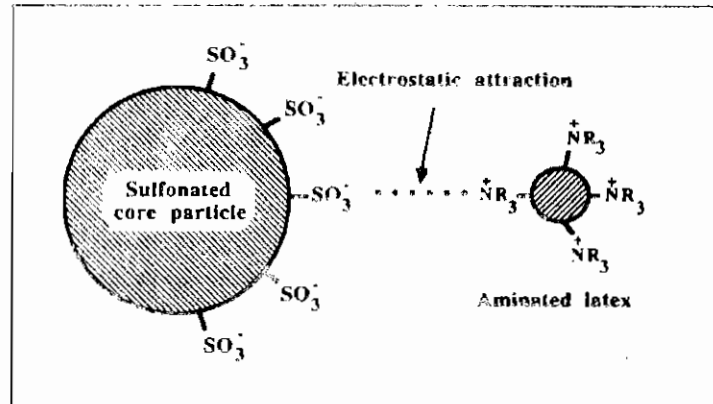
รูปที่ 4.3 ภาพตัดขวางของ Surface Sulfonated cation exchange resin ประจุลบ แทนด้วยหมู่ $-\text{SO}_3^-$ ที่อยู่รอบๆ resin bead

(2) ในกระบวนการสังเคราะห์ ion - exchanger สำหรับไอออนโครมาโทกราฟี ต้องทำให้หมู่ฟังก์ชันนอลอยู่ชั้นนอกสุดเรียกว่า agglomerated material ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลติดอยู่ด้วยมาเชื่อมต่อกันกับ central core particle ได้ชั้นนอกที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลบางๆ agglomerated resin ที่ได้จะให้ประสิทธิภาพของคอลัมน์สูงเพราะ diffusion paths จะสั้นมาก ปกติ central core particle คือ PS-DVB ที่มีเปอร์เซ็นต์ cross linking ขนาดกลาง มีขนาดอนุภาค 10-30 μm ส่วน outer microparticle ประกอบด้วย monodisperse latex ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-100 nm โดย functionalize ตามคุณสมบัติของ ion - exchanger ที่ต้องการ เช่น aminated latexes จะให้ agglomerated anion exchanger ขณะที่ Sulfonated latex จะทำให้ cation exchanger ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 แสดง agglomerated material โดย A คือ anion exchanger B คือ cation exchanger

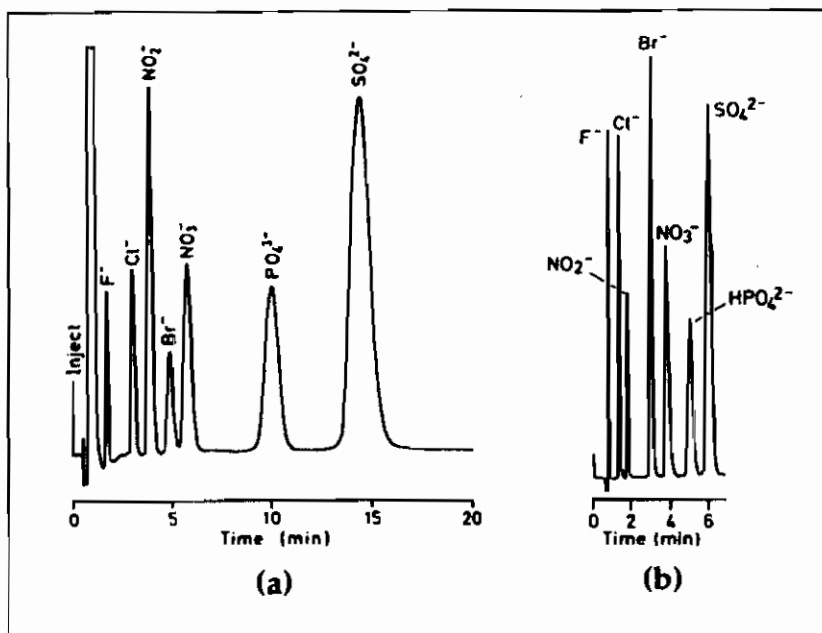
เพื่อให้การใช้งานได้นานขึ้น agglomerated ion-exchanger ยังสามารถทำได้ โดยใช้ outer micro particle จับกับ core particle ที่มีประจุตรงข้ามด้วย Electrostatic attraction ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 การเกิด agglomerated anion- exchanger resin โดยใช้ Electrostatic binding

เฟสอยู่กับที่ชนิด agglomerated ion- exchanger จะใช้มากที่สุดกับระบบของ suppression ion chromatography

เฟสเคลื่อนที่ (mobile phases) หรือ ตัวชะในไอออนโครมาโทกราฟี ขึ้นอยู่กับระบบการตรวจวัดถ้าเป็น non suppress conductivity แบบ direct detection ต้องใช้ตัวชะที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ได้แก่ aromatic carboxylate (เช่น benzoate, phthalate) , aromatic sulfonates (เช่น toluene sulfonate) และ complex ions (เช่น anionic complex ที่เกิดขึ้นระหว่าง gluconate และ borate) สำหรับการแยกแอนไอออน และใช้พวก aromatic bases สำหรับการแยกแคตไอออน ส่วนระบบของ suppress conductivity ตัวชะจะถูกทำให้ลดค่าการนำไฟฟ้าก่อนด้วยปฏิกิริยาของ กรด- เบส ตามกลไกที่ได้อธิบายมาแล้ว แต่สำหรับปัจจุบันพบว่ากระบวนการที่ให้ไอออนของตัวชะถูกทำให้สะเทินแบบเกิดการแก่งแย่งกันจะให้ผลดีกว่า เช่น การใช้สารผสมของคาร์บอเนต และไบคาร์บอเนต สำหรับการแยกแอนไอออน ดังรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.2 ก็คือตัวอย่างของตัวชะที่ใช้ในการวิเคราะห์แอนไอออน



รูปที่ 4.7 (a) nonsuppressed and (b) suppressed ion chromatography

(a) A Waters IC Pak A column was used with gluconate-borate eluent.

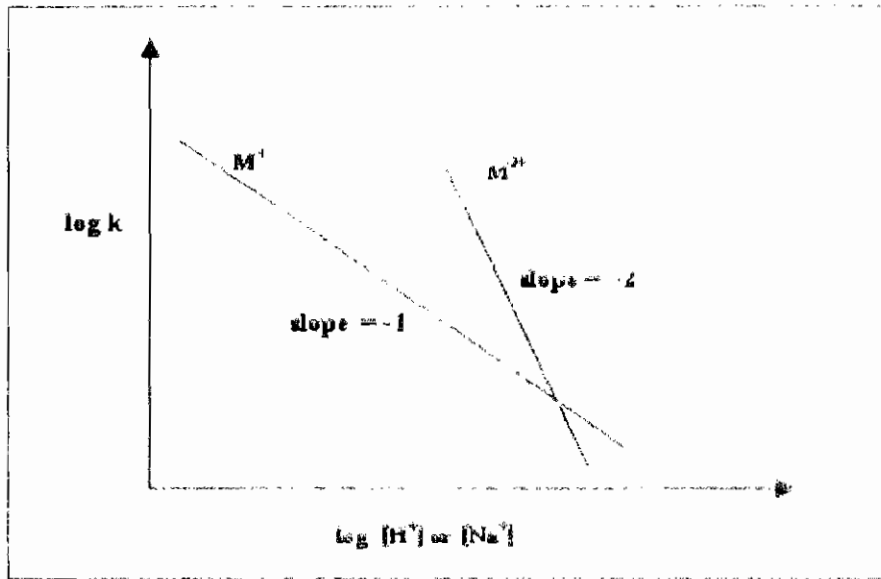
(b) A Dionex HPIC-AS4A column was used with a carbonate-bicarbonate eluent.

ตารางที่ 4.2 ตัวอย่างตัวชะที่ใช้ในการวิเคราะห์แอนไอออนเมื่อใช้ suppress conductivity detector

Eluent	Eluent ion	Suppress product	Elution strength
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	H_3BO_3	vary weak
NaOH	OH^-	H_2O	weak
NaHCO_3	HCO_3^-	$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$	weak
$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$	medium strong
$\text{H}_2\text{NCH(R)COOH}/\text{NaOH}$	$\text{H}_2\text{NCH(R)COO}^-$	$\text{H}_2\text{NCH(R)COO}^- +$	medium strong
$\text{RNHCH(R)SO}_3\text{H}/\text{NaOH}$	RNHCH(R)SO_3^-	$\text{RNHCH(R)SO}_3^- +$	medium strong
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$	strong

ความเข้มข้นของตัวละลายมีผลต่อที่เรตินเทนชันของสเปกโตรสโกปีไอออนบน ion exchange resins

$$k' = \text{capacity factor} = \frac{V_R - V_0}{V_0} \quad V_0 = \text{void peak}$$



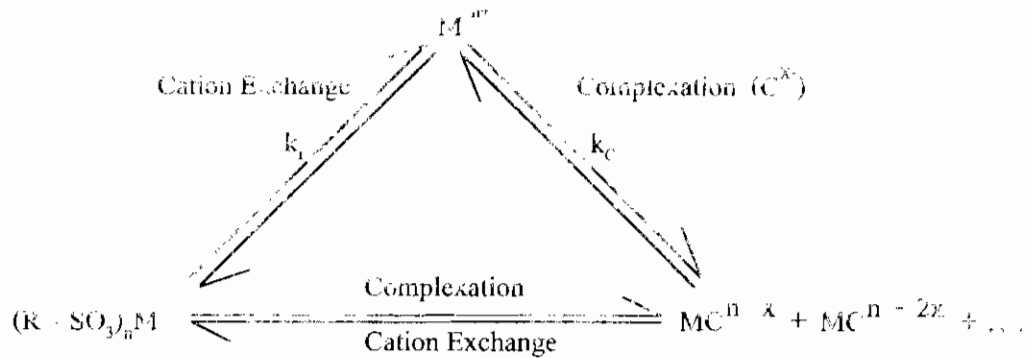
รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log ของตัวละลาย กับ log k

สมมติว่าไม่มีการเกิดสารเชิงซ้อน

$$\text{Slope} = \frac{\text{Charge of electrolyte}}{\text{Charge of eluent}}$$

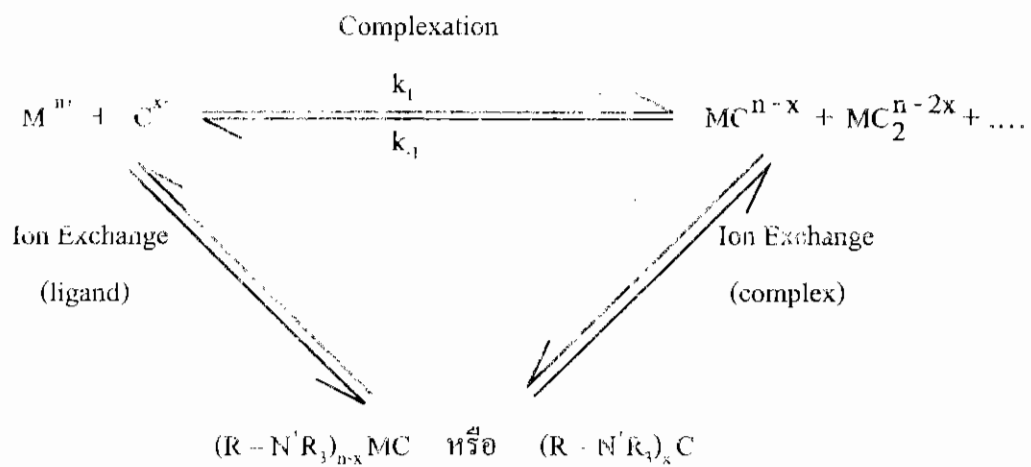
2. In complete (reversible) complexation เกิดขึ้นกับแคตไอออนกลุ่มที่สามซึ่งมีกลไกของการแยกที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับเฟสอยู่กับที่ที่ใช้ ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 ชนิด

2.1 เฟสอยู่กับที่เป็น cation exchanger สมดุลของการแยกเกิดขึ้นดังนี้



การแยกจะเกิดขึ้นดีเมื่อ stability constant ของสารเชิงซ้อน (k_c) ของแคตไอออนมีค่าต่างกันมากๆ ถ้า k_c ช้ากว่า k_1 ผลคือ column efficiency ตกลง

2.2 เฟสอยู่กับที่เป็น anion exchanger สมดุลของการแยกเกิดขึ้นดังนี้



ถ้า $k_1 > k_{-1}$ ระบบที่เกิดขึ้นเป็น reversible complexation

ถ้า $k_1 \gg \gg k_{-1}$ ระบบที่เกิดขึ้นเป็น irreversible complexation

วิทยาการขั้นสูงของคอลัมน์ (Advance in column technology)

ในการพัฒนาวิธีการของไอออนโครมาโทกราฟีให้มีสมรรถนะมากขึ้นและมีความเฉพาะเจาะจงมากขึ้นนั้น ทำได้โดยการพัฒนาคอลัมน์และ suppressor การพัฒนาคอลัมน์จะเป็นสิ่งที่กล่าวถึงในหัวข้อนี้ ตัวแปรที่จะต้องปรับปรุงและพัฒนา คือ

1. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ core material ถ้ามีขนาดเล็กลง จะทำให้ประสิทธิภาพคอลัมน์สูงขึ้น
2. องศาของ cross link ของอนุภาค latex เรซินที่มีการ cross link มากๆ จะมีการพองตัวน้อย เป็นการลดขนาดรูของเรซิน ทำให้ mass transfer effect ลดลง
3. ขนาดของ latex particles ถ้ามีขนาดเล็กจะทำให้ระยะที่จะเกิดการแพร่สั้นลงด้วย

นอกจากการพัฒนาคอลัมน์ในรูปแบบของ ion – exchange แล้ว ยังมีคอลัมน์ที่มีกลไกในการแยกแตกต่างจากการเกิดการแลกเปลี่ยน ไอออน ซึ่งสามารถนำมาใช้ในระบบของไอออน โครมาโทกราฟี (IC) ได้อีกคือ

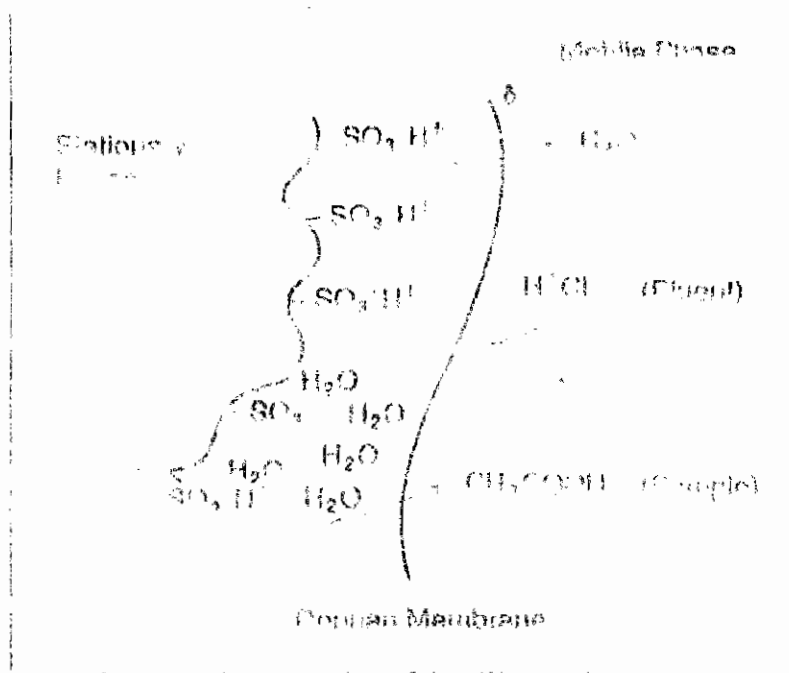
⊙ **Ion – exclusion column** เป็นคอลัมน์ของแคตไอออนเอ็กซ์เชนจ์ (cation - exchange) ที่มีความจุสูง คือมีหมู่ซัลโฟเนตทั้งหมดที่ผิว (Totally sulfonated) กลไกการแยกเกิดขึ้นด้วยปรากฏการณ์ 3 ข้อ คือ

- Donan exclusion
- Steric exclusion
- Adsorption

ระบบของการแยกแบบนี้มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งคือ HPICE (Ion Exclusion Chromatography) โดยกระบวนการแยกที่เกิดในคอลัมน์ HPICE แสดงดังรูปที่ 4.9

⊙ **Reverse phase column** โดยการใช้คอลัมน์ที่เป็น reverse phase สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็น ไอออนได้โดยทำให้ตัวอย่างเกิดเป็น ion – pair กับเคาน์เตอร์ไอออน (counter ion) ที่ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ เทคนิคนี้จึงมีชื่อเรียกได้อีกดังนี้

- Reverse – Phase Ion Pair Chromatography (RPIPC)
- Mobile – Phase Ion Chromatography (MPIC)



รูปที่ ๑๑ กระบวนการแยกแอมโมเนียใน MVR ของเจ็ดท์

บริษัท Dioxide มีใบวินิจฉัยปัญหาการสนธิสัญญาการค้าเสรีที่มีการยกเลิกควมให้สิทธิประโยชน์และควมจำเพาะเจาะจง โดยที่การพัฒนาระบบผลิตแอมโมเนียที่มีประสิทธิภาพสูงและต้นทุนต่ำ เกิดขึ้นจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่มีเทคโนโลยีการผลิตแอมโมเนียที่ดีตั้งแต่ปี ๑๙๙๒ ซึ่งลดต้นทุนการผลิตแอมโมเนียลงได้เป็นจำนวนมากและได้เพิ่มประสิทธิภาพการผลิตแอมโมเนีย

ตารางที่ 4.3 คอลัมน์ในการวิเคราะห์ไอออนอนินทรีย์และอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็ก

Anions

Key	Analytes	Separation Mechanism	Column	Detector		
ION-EXCL: Ion Exclusion AEX: Anion Exchange RP: Reversed Phase AMP: Amperometric Detection COND: Conductivity Detection UV: Ultraviolet Detection VIS: Visible Detection PCR: Post Column Reagent Column names noted in <i>italic type</i> are solvent-compatible.						
Inorganic Anions	Hydrophilic	Strong Acids	F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	AEX...	<i>IonPac AS4A, AS4A-SC, AS12A</i>	COND, UV
			F ⁻ , acetate, Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	AEX...	<i>IonPac AS14</i>	COND, UV
			F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ plus PO ₃ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻	AEX...	<i>IonPac AS9-SC, AS9-HC, AS12A</i>	COND, UV
			F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ plus low MW organic acids in high ionic strength matrix	AEX...	<i>IonPac AS10</i>	COND, UV
			F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₃ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ plus low MW organic acids in low-to-medium ionic strength matrix	AEX...	<i>IonPac AS11</i>	COND, UV
		SO ₃ ²⁻	ION-EXCL	<i>IonPac ICE-AS1</i>	AMP	
		Weak Acids	Arsenate, Selenate, Selenite	AEX...	<i>IonPac AS10, AS11</i>	COND
			Arsenite	ION-EXCL	<i>IonPac ICE-AS1, ICE-AS6</i>	AMP
			H ₂ BO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	ION-EXCL	<i>IonPac ICE-AS1, ICE-AS6</i>	COND
			SiO ₃ ²⁻	AEX...	<i>IonPac AS4, IonPac AS4A-SC</i>	VIS with PCR
	ION-EXCL			<i>IonPac ICE-AS1</i>	VIS with PCR	
	Hydrophobic	CN ⁻ , HS ⁻	High Ionic Matrix	ION-EXCL	<i>IonPac ICE-AS1, ICE-AS6</i>	AMP
			Alkaline Solutions	AEX...	<i>IonPac AS7</i>	AMP
		I ⁻ , BF ₄ ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻	AEX...	<i>IonPac AS11, IonPac AS5</i>	COND	
			RP... (Ion Pair)	<i>IonPac NS1</i>	COND	
Polyvalent Chelating Agents (EDTA, NTA)	Uncomplexed	AEX...	<i>IonPac AS7</i>	VIS with PCR		
Polyvalent Phosphates		AEX...	<i>IonPac AS11</i>	COND		
Metal Complexes	Au(CN) ₂ ⁻ , Au(CN) ₄ ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	RP... (Ion Pair)	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	COND		
		AEX...	<i>IonPac AS5</i>	COND		

ตารางที่ 4.3 (ต่อ)

Anions

Key		Analytes	Separation Mechanism	Column	Detector	
ION EXCL.	Ion Exclusion	Aliphatic, C<5 Acid digests, brines, high ionic strength matrix	ION . . . EXCL	<i>IonPac ICE-AS1</i>	COND	
AEX	Anion Exchange		RP (Ion Pair) . . . or RP (Ion Sup)	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	COND, UV	
RP	Reversed Phase	Aliphatic, C>5 Aromatic	AEX . . .	<i>OmniPac PAX-100</i>	COND, UV	
AMP	Amperometric Detection		Plus inorganic anions in low ionic strength matrix	AEX . . .	<i>IonPac AS11</i>	COND
COND	Conductivity Detector	Plus inorganic anions in high ionic strength matrix	AEX . . .	<i>IonPac AS10</i>	COND	
UV	Ultraviolet Detection	Mono-, Di-, Trivalent, C<5	ION . . . EXCL	<i>IonPac ICE-AS1</i>	COND	
VIS	Visible Detection		Hydroxy carboxylic acids, di- and trivalent carboxylic acids plus alcohols	ION . . . EXCL	<i>IonPac ICE-AS6</i>	COND
PCR	Post Column Reagent	Alkylsulfonates, C<8 Toluene, Xylene, Benzene Sulfonates	RP . . . (Ion Pair)	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	COND, UV	
Column names noted in <i>italic type</i> are solvent-compatible.			AEX . . .	<i>OmniPac PAX-100</i>	COND, UV	
Organic Anions	Carboxylic Acids	Mono-, Di-, Trivalent, C<5	RP . . . (Ion Pair)	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	COND, UV	
			AEX . . .	<i>OmniPac PAX-100</i>	COND, UV	
		Sulfonic Acids	Alkylsulfonates, C>8 Aromatic Sulfonates	RP . . . (Ion Pair)	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	COND, UV
				AEX . . . plus RP	<i>OmniPac PAX-500</i>	COND, UV
		Alcohols	Phenols	RP . . .	<i>Zorbax C18 (80Å)</i>	UV
				AEX . . .	<i>OmniPac PAX-100</i>	UV
	Aliphatic Alcohols	C<5-6, high ionic strength matrix	RP . . .	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	AMP, UV	
			ION . . . EXCL	<i>IonPac ICE-AS1</i>	AMP	
		Separate from anions or cations in matrix	ION . . . EXCL	<i>IonPac ICE-AS6</i>	AMP	
			RP . . .	<i>IonPac NS1, NS1-5μ</i>	AMP	
			RP plus CEX, . . . or RP plus AEX	<i>OmniPac PCK-500</i> <i>OmniPac PAX-500</i>	AMP	

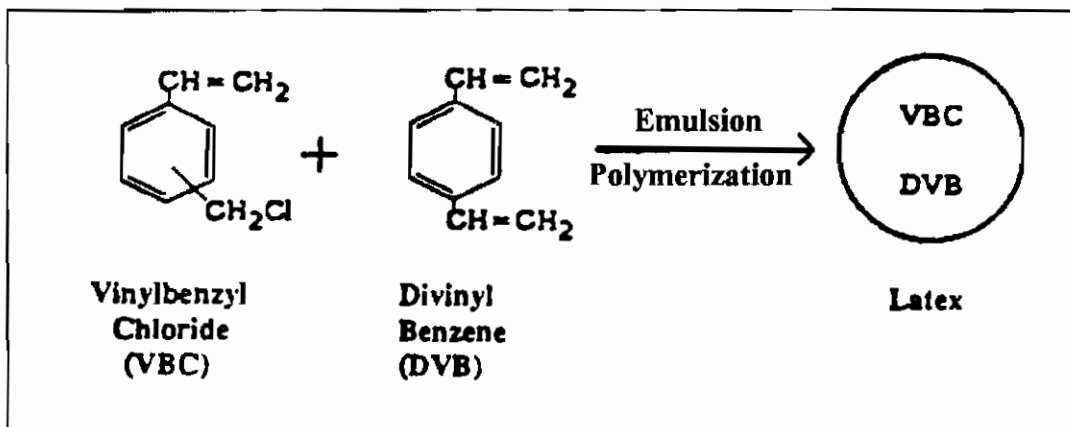
ตารางที่ 4.3 (ต่อ)

Cations		Analytes	Separation Mechanism	Column	Detector		
Cations	Inorganic	Group I and II Metals Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , NH ₄ ⁺	With amines	CEX ... <i>IonPac CS10, CS11</i> <i>IonPac CS12A</i> <i>IonPac CS14</i>	COND		
			Without amines	CEX ...	<i>IonPac CS12A</i>	COND	
			Without alkanolamines	CEX ...	<i>IonPac CS12A</i>	COND	
			Trace Na ⁺	CEX ...	<i>IonPac CS15</i>	COND	
			Trace NH ₄ ⁺	CEX ...	<i>IonPac CS15</i>	COND	
			Transition Metals Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Cr ³⁺ , V ⁴⁺ , V ⁵⁺ , UO ₂ ²⁺	and AEX	CEX ...	<i>IonPac CSSA</i>	VIS with PCR
		Al ³⁺		CEX ...	<i>IonPac HPIC CS2</i> <i>IonPac CSSA</i>	VIS with PCR	
		Cr(VI) as CrO ₄ ²⁻		AEX ...	<i>IonPac AS7</i>	VIS with PCR	
			Lanthanide Metals La ³⁺ , Ca ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺ , Lu ³⁺		AEX ...	<i>IonPac CSSA</i>	VIS with PCR
					CEX ...	<i>IonPac CSS3</i>	VIS with PCR
			Ethanolamine	CEX ...	<i>IonPac CS15</i>	COND	
		Organic	Low Molecular Weight Amines Alkylamines (MW < tripropylamine) Mono-, Di-, Tri-, Tetramethylamine, etc.; Alkanolamines, Monoethanolamine, Diethanolamine, etc.		CEX ...	<i>IonPac CS10, CS11</i> <i>IonPac CS12A</i> <i>IonPac CS14</i> <i>OmniPac PCX-100</i>	COND
					RP ... (Ion Pair)	<i>IonPac NS1, NS1-5u</i>	COND
					RP	<i>OmniPac PAX-500</i>	COND, AMP
			High Molecular Weight Amines Alkylamines (MW > tripropylamine), Aromatic Amines, Cyclohexylamines, Quaternary Ammonium Ions, Polyamines		CEX ...	<i>IonPac CS14</i>	COND
	CEX ...			<i>OmniPac RCX-100</i>	COND, UV		
	CEX ... plus RP			<i>OmniPac PCX-500</i>	COND, UV		
	RP ... (Ion Pair)	<i>IonPac NS1, NS1-5u</i>	COND, UV				

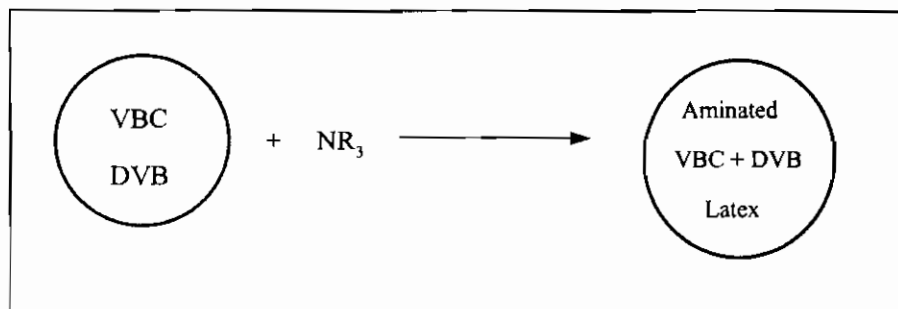
งานในการพัฒนาคอลัมน์ที่มีอยู่มากสำหรับแคตไอออน คือ การพัฒนาเพื่อการวิเคราะห์โลหะหนัก เพราะว่าโลหะหนักทั้งหมดไม่สามารถใช้วิธีการของ cation exchange เพียงอย่างเดียวในการแยก และโลหะหนักสามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ได้จึงไม่เหมาะกับการใช้ suppressed conductivity ดังนั้นในการวิเคราะห์จึงต้องใช้คอลัมน์ที่มีทั้ง cation exchanger และ anion exchanger อยู่ด้วยกัน แล้วทำให้เกิด complexation โดยใช้ตัวชะที่เป็น complexing agent กลไกที่เกิดขึ้นดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.3 หน้า 262 ตัวอย่างคอลัมน์ที่ใช้คือ CS5A ซึ่งมีขั้นตอนของการสังเคราะห์เรซินชนิดนี้ดังนี้

การสังเคราะห์ resin ที่มีทั้งหมู่ cation exchange และ anion exchange (CS5A)

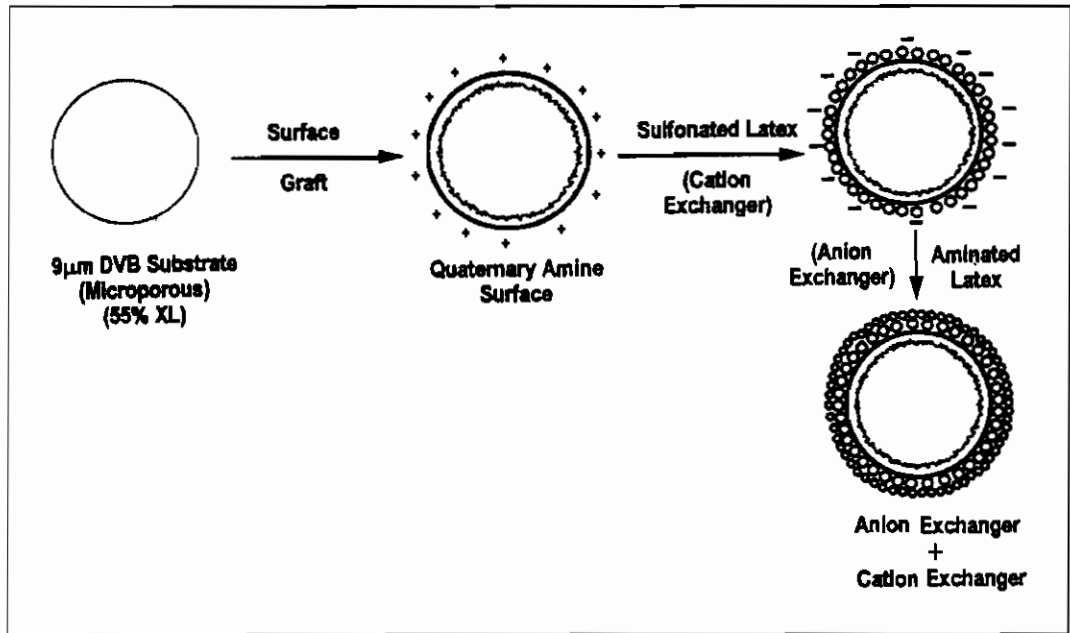
1. Synthesis



2. Funtionalization ทำ Sulfonated Latex หรือ Aminated Latex



3. Latex agglomeration to substrate



ตัวอย่างคอลัมน์ชนิดต่างๆ ของ บริษัท Dionex ที่ได้พัฒนาขึ้นมา ซึ่งมีคุณลักษณะเฉพาะ แสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 คุณสมบัติเฉพาะของคอลัมน์ชนิดต่างๆ ของ บริษัท Dionex ที่ได้พัฒนาขึ้นมา

	Column	Separation Mode	Analytes
ION EXCLUSION	IonPac ICE-AS1	Anion ion exclusion	General purpose ion exclusion column; ideal for high ionic strength matrices; carboxylic acids through C5; aliphatic alcohols
	IonPac ICE-AS6	Anion ion exclusion, adsorption, and hydrogen bonding	ideal for weak acid anions in high ionic strength matrices requiring high retention; mono-, di- and trivalent carboxylic acids; hydroxy carboxylic acids, aliphatic alcohols
POLYMER REVERSED PHASE (PRP) AND MIXED MODE	IonPac NS1	Polymeric reversed phase, ion suppression, ion pairing	High MW aliphatic carboxylic acids; anionic and cationic surfactants; alkyl sulfonates and sulfates, quaternary ammonium ions; fatty acids; water-soluble vitamins; sulfur oxides; metal cyanide complexes; phenols
	OmniPac PAX-100 (See the IonPac AS11 as a suitable substitute)	Anion exchange Solvent compatible	Hydrophobic anionic analytes; alkylbenzene sulfonates, aromatic acids, barbiturates, aliphatic carboxylic acids, inorganic anions, polyphosphates, inositol phosphates, thiocyanate, thiosulfate, iodate
	OmniPac PAX-500	Reversed phase and anion exchange (anion exchange retention is equivalent to PAX-100) Solvent compatible	Simultaneous separation of neutral and anionic analytes; alcohols, alkanolamines, antihistamines, antiinflammatories, aromatic acids, inorganic anions, peptides, purines and pyrimidines, sulfonamides, sulfonated anionic surfactants, water-soluble vitamins
	OmniPac PCX-100	Cation exchange Solvent compatible	Hydrophobic cationic analytes such as amines; anilines, antidepressants, inorganic cations, drugs and metabolites such as methotrexate and folic acid
SILICA BASED RP	OmniPac PCX-500	Reversed phase and cation exchange (cation exchange retention is equivalent to PCX-100) Solvent compatible	Simultaneous separation of neutral and cationic analytes; adrenergics, alcohols, anilines, antidepressants, antiinflammatories, benzidines, plating bath brighteners, cephalosporins, stains and dyes, ephedrine, herbicides, inorganic cations, nucleotides and nucleosides, peptides, sulfonamides, thiazides, water-soluble vitamins
	Zorbax C-18	Reversed phase, ion suppression, and ion pairing	General purpose C-18 column; barbiturates, catecholamines, nucleosides, PAH's, phenols, phenoxyacid herbicides, triazine herbicides, water-soluble vitamins

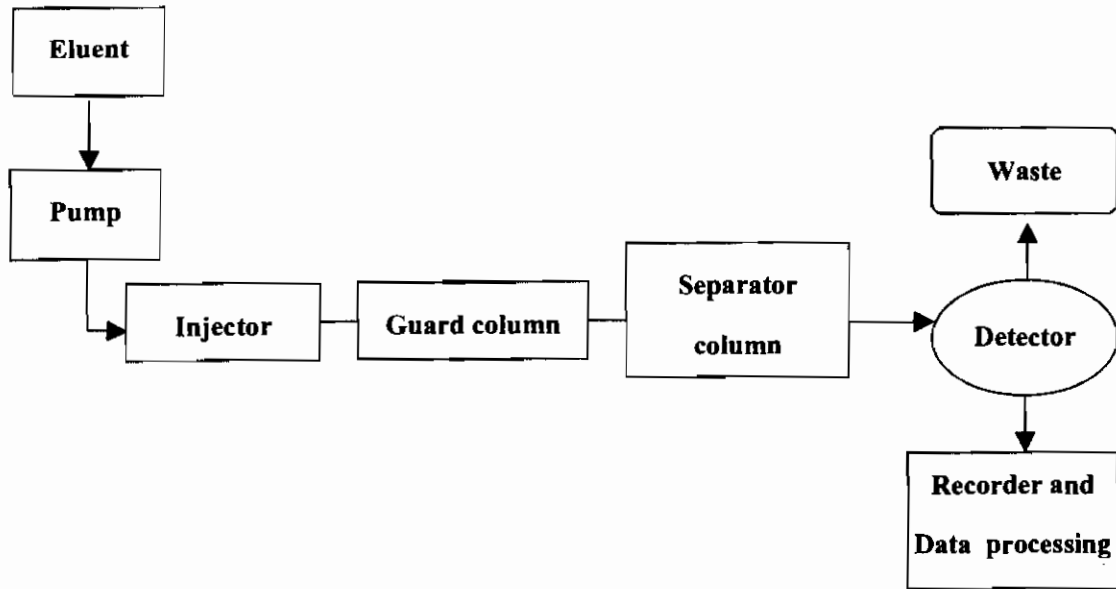
เครื่องมือ IC (IC Instrument)

ส่วนประกอบของเครื่อง IC แสดงในรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าในระบบของ non suppression จะเหมือนกับของ HPLC นั่นเอง ส่วนในระบบของ suppression จะมีความแตกต่าง คือ มี suppressor เพิ่มขึ้น หลักการทำงานของส่วนประกอบต่างๆเหมือนกับ HPLC แต่มีข้อแตกต่างในเรื่องของวัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องมือ

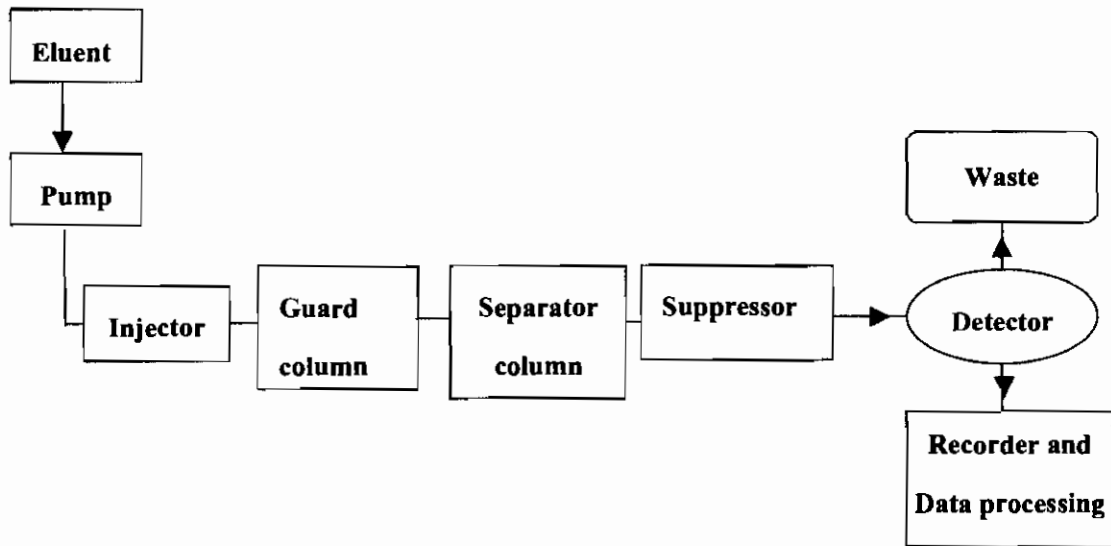
เนื่องจากเฟสเคลื่อนที่และ regenerant เป็นสารละลายที่กัดกร่อน เช่น HCl, H₂SO₄, NaOH เป็นต้น ดังนั้น HPLC ธรรมดาที่ใช้ส่วนประกอบเป็น stainless steel จึงไม่เหมาะกับการทำไอออนโครมาโทกราฟี เพราะเฟสเคลื่อนที่เมื่อสัมผัสกับ stainless steel ไปนานๆอาจทำให้โลหะหลุดออกมาและไปยึดติดกับ ion exchange column ซึ่งมีผลให้ประสิทธิภาพการแยกของคอลัมน์ลดลง และเมื่อใช้ตัวตรวจวัดเป็น amperometer จะมีผลทำให้มีสัญญาณรบกวนสูง และเมื่อทำการวิเคราะห์ห้ระดับต่ำ จะทำได้ยากเพราะมีการรบกวนจากโลหะที่ละลายอยู่ในตัวชะ

ด้วยเหตุผลนี้ IC จึงต้องใช้ส่วนประกอบต่างๆที่สัมผัสกับเฟสเคลื่อนที่เป็นวัสดุที่เฉื่อยทนต่อการกัดกร่อน เช่น Tefzel, PEEK, Teflon, polypropylene, Kel-F, sapphire และ ruby จะมีเพียงแต่ eluent valve ที่ปั๊มเท่านั้นที่ทำด้วย hardened 716 steel ซึ่งเป็นส่วนที่มีพื้นที่น้อยมาก ไม่ค่อยเป็นปัญหาเท่ากับการกัดกร่อนและปนเปื้อน แต่เมื่อทำการทดลองเสร็จควรล้างปั๊มด้วยน้ำ DI ไม่ควรให้ปั๊มแช่ไว้ด้วยเฟสเคลื่อนที่

a. Non-Suppressed IC



b. Suppressed IC



รูปที่ 4.10 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือไอออนโครมาโทกราฟี

- a) non suppressed IC
- b) suppressed IC

ส่วนประกอบของเครื่อง IC ที่จะนำมาถ้าย่ออีกในที่นี้ คือ

1. The analytical pump

การให้ flow rate ของเฟสเคลื่อนที่คงที่เป็นสิ่งสำคัญในการทำโครมาโทกราฟี ดังนั้น double piston pump จึงจำเป็นสำหรับการใช้งาน ปัมป์ต้องมีความเที่ยงสูง และไม่มีการกระตุก (pulse free) อัตราการไหลอยู่ระหว่าง 0.1-9.9 ml/min Stability ของอัตราการไหลประมาณ 0.25% ต้องให้แรงดันได้สูงถึง 5000 psi และต้องมีการร้องเตือนเมื่อความดันของปัมป์ขึ้นสูงเกินไป หรือ ต่ำเกินไป จากค่าที่ได้ตั้งไว้ maximum และ minimum พร้อมหยุดทำงานด้วยตัวเอง เพื่อป้องกันความเสียหายที่อาจเกิดขึ้น หลักการต่างๆ ไป เหมือนกับ HPLC ปัมป์

2. Detector

ตัวตรวจวัดที่ใช้ใน IC คือบางชนิดของตัวตรวจวัดที่กล่าวถึงใน HPLC ที่สามารถวัดสารตัวอย่างที่ถูกชะออกจาก ion-exchange column ได้ ประกอบด้วย 3 ชนิดคือ

2.1 Conductivity detector เป็นการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายที่ประกอบด้วย เฟสเคลื่อนที่กับตัวอย่างที่เป็นไอออนิก โดยปราศจากการบดบังของไอออนในเฟสเคลื่อนที่ วิธีการลดค่าการนำไฟฟ้าของเฟสเคลื่อนที่เพื่อไม่ให้เกิดการบดบัง ต้องมีอุปกรณ์เพิ่มเติมอีกส่วนหนึ่งที่เรียกว่า ซัพเพรสเซอร์ (suppressor) โดยมีหลักการดังที่กล่าวมาแล้ว ในการตรวจวัดด้วยวิธีนอนซัพเพรส (non - suppression) นั้นเนื่องจากความไวของตัวตรวจวัดจะลดลงเมื่อการแตกตัวของตัวอย่างหรือสารที่สนใจลดลง ดังนั้นการควบคุม pH ของเฟสเคลื่อนที่เพื่อให้การแตกตัวของสารที่สนใจมีค่าสูงสุดจึงเป็นสิ่งจำเป็น

2.2 Amperometric detector วิธีนี้เป็นการวัดค่ากระแสที่ได้จากการเกิดออกซิเดชันหรือรีดักชันของสารตัวอย่าง เทคนิคนี้มีผลทำให้เกิดการทำลายหรือเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่าง แต่เป็นเทคนิคที่มีความจำเพาะเจาะจงสูง เหมาะกับสารตัวอย่างที่ถูกออกซิไดส์ และรีดิวส์ได้ง่าย โดยศักย์ไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปในเซลล์ต้องเป็นค่าที่ทำให้ตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาได้โดยเฟสเคลื่อนที่ไม่เกิดปฏิกิริยา

2.3 UV detector เนื่องจากการทำไอออนโครมาโทกราฟี เป็นเทคนิคของการแยกสารประกอบที่เป็นไอออนิก ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีโครโมฟอร์ และส่วนใหญ่ไม่ดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงไม่สามารถตรวจวัดโดยตรงได้ด้วย UV detector วิธีการนี้ จึงใช้หลักการวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยอ้อม คือเมื่อแยกไอออนได้แล้ว ไอออนนั้นต้องทำปฏิกิริยากับคอมเพล็กซ์จิงเอเจนต์ (complexing agent) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ดูดกลืนแสงได้ หลักการนี้เรียกว่า post column derivitization เหมาะกับงานวิเคราะห์โลหะหนัก คือ เมื่อแยกโลหะหนักได้แล้วทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับ PCR (post column reagent) จะทำให้สามารถตรวจวัดได้ด้วย UV-detector

ในกรณีที่มีไอออนบางตัวสามารถดูดกลืนแสงได้ เช่น NO_2^- , NO_3^- , Br^- และ I^- พบว่าสามารถทำการตรวจวัดแบบโดยตรง (Direct detector) ได้ที่ 210 nm วิธีการนี้จะดีมากกว่าการวิเคราะห์ไอออนเหล่านี้จำนวนน้อยๆ ในตัวอย่างที่มีไอออนอื่นๆที่ไม่มีการดูดกลืนแสงปนอยู่ เช่น ซัลเฟต กับคลอไรด์

วิธีไอออนโครมาโทกราฟีสามารถประยุกต์ใช้ได้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างในสาขาต่อไปนี้

- environmental analysis
- power plant chemistry
- household product and detergents
- electroplating
- pharmaceuticals
- basic and luxury foods
- biotechnology
- agriculture
- pulp and paper industry
- mining
- metal processing

สิ่งสำคัญสำหรับการประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์ตัวอย่างต่างๆ คือ การเตรียมตัวอย่างให้เหมาะสมกับการ run chromatogram ปัญหาในการเตรียมตัวอย่างคือ การขจัดตัวรบกวนที่มีอยู่ในตัวอย่าง (matrix problems) ซึ่งต้องศึกษาเพิ่มเติมสำหรับตัวอย่างแต่ละชนิด