

การวิเคราะห์ไอออนโดยใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟี

อุมาพร สุขม่วง

นักวิทยาศาสตร์ 5

กองการศึกษาเคมีปฏิบัติ

การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์สารเชิงปริมาณ และคุณภาพ มักมีจุดมุ่งหมายเหมือนกันคือ เพื่อให้ได้สภาพไว (sensitivity) สูง พร้อมทั้งมีความถูกต้อง (accuracy) และความเที่ยง (precision) นอกจากนี้ยังต้องประกอบด้วยขั้นตอนการวิเคราะห์ที่ง่ายและประหยัดเวลา จึงมีการนำเครื่องมือวิเคราะห์สมัยใหม่มาใช้ในงานวิเคราะห์มากขึ้น ทำให้ได้รับความสะดวก รวดเร็ว เหมาะกับงานที่ต้องทำเป็นประจำในปริมาณมาก อีกทั้งยังให้ความถูกต้องและความเที่ยงตรงอีกด้วย

การวิเคราะห์แคตไอออน (cations) และแอนไอออน (anions) เช่น Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , S^{2-} , CN^- และ SO_4^{2-} ก็เช่นเดียวกันเมื่อพิจารณาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน จะเห็นได้ว่ามีการพัฒนาปรับปรุงวิธีการต่าง ๆ เรื่อยมา เริ่มตั้งแต่วิธีวิเคราะห์ทางเคมี (chemical method) เช่น วิธีชั่งน้ำหนัก (gravimetric method) วิธีวัดปริมาตร (volumetric method) เป็นต้น จนกระทั่งถึงวิธีวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ (instrumental method) เช่น วิธีการวัดการดูดกลืนแสง (Spectrophotometric method) วิธีทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical method) และการใช้เทคนิคทางโครมาโทกราฟี (chromatographic method) เป็นต้น

ที่จะกล่าวต่อไปนี้เป็นการพัฒนาเครื่องมือเพื่อวิเคราะห์ไอออน โดยใช้เทคนิคทางโครมาโทกราฟี เรียกว่าเครื่องมือไอออนโครมาโทกราฟี ซึ่งสามารถวิเคราะห์สารได้ในเวลาสั้นเพียงประมาณ 30-50 นาทีต่อ 1 ตัวอย่างเท่านั้น และยังมีข้อดีอีกหลายประการคือ การเตรียมสารละลายตัวอย่างง่ายได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องเที่ยงตรง และยังสามารถวิเคราะห์ไอออนหลาย ๆ ชนิดที่ปนัวร่วมกันได้ในเวลาเดียวกัน (simultaneous determinations) อีกด้วย ดังจะกล่าวเป็นลำดับโดยสังเขปดังต่อไปนี้

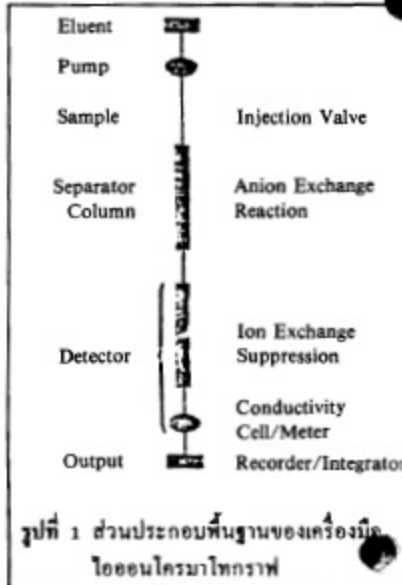
เครื่องมือ (instrument)

เครื่องมือไอออนโครมาโทกราฟี (Ion Chromatograph, IC) พัฒนาโดย Small และคณะในปี พ.ศ. 2518 มีส่วนประกอบพื้นฐานคล้ายกับเครื่องมือไฮเพอร์ฟอแมนลิวิดโครมาโทกราฟี (High performance liquid chromatograph, HPLC) แตกต่างกันในส่วนคอลัมน์ คือ เครื่องมือประกอบด้วยคอลัมน์ 2 ชนิด ได้แก่ คอลัมน์ที่ใช้แยกสาร (separator column) ซึ่งเป็นคอลัมน์ชนิดแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange column) และซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ (suppressor column) คอลัมน์นี้ทำหน้าที่ลดสัญญาณ (signal) ที่เกิดจากสารละลายตัวระ (eluent) ซึ่งเรียกว่าแบคกราวนด์ นอกจากนี้ยังใช้คอนดัคทิวิตีดีเทกเตอร์ เป็นเครื่องวัด อย่างไรก็ตาม เครื่องมือแบบนี้ก็มีข้อเสียหลายประการ ซึ่งจะได้กล่าวในรายละเอียดต่อไป

ต่อมาในปี พ.ศ. 2522 Fritz และ Gjerde ได้พัฒนาเครื่องมือไอออนโครมาโทกราฟีระบบใหม่ เพื่อลดปัญหาของเครื่องมือแบบแรก ส่วนประกอบของเครื่องคล้ายแบบเดิม แต่ใช้คอลัมน์เพียงชนิดเดียว คือคอลัมน์ที่ใช้แยกสาร ดังนั้นในปัจจุบันเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีจึงสามารถแบ่งตามลักษณะการทำงานของเครื่องมือได้ 2 แบบคือ แบบที่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ และแบบไม่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์

1. ไอออนโครมาโทกราฟีแบบที่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ เทคนิคนี้ใช้เครื่องมือซึ่งมีส่วนประกอบพื้นฐานดังแสดงในรูปที่ 1 การทำงานเริ่มจากการดูดซับสารละลายตัวระ (eluent) ส่ง (pump) ผ่านท่อต่าง ๆ เข้า injection valve คอลัมน์ และเครื่องวัด (detector) ตามลำดับอยู่ตลอดเวลาด้วยอัตราการไหลคงที่ เมื่อจะวิเคราะห์สารใช้ไมโครซีริงค์ดูด สารละลายตัวอย่างที่เตรียมอย่างเหมาะสมแล้ว ฉีดผ่าน injection

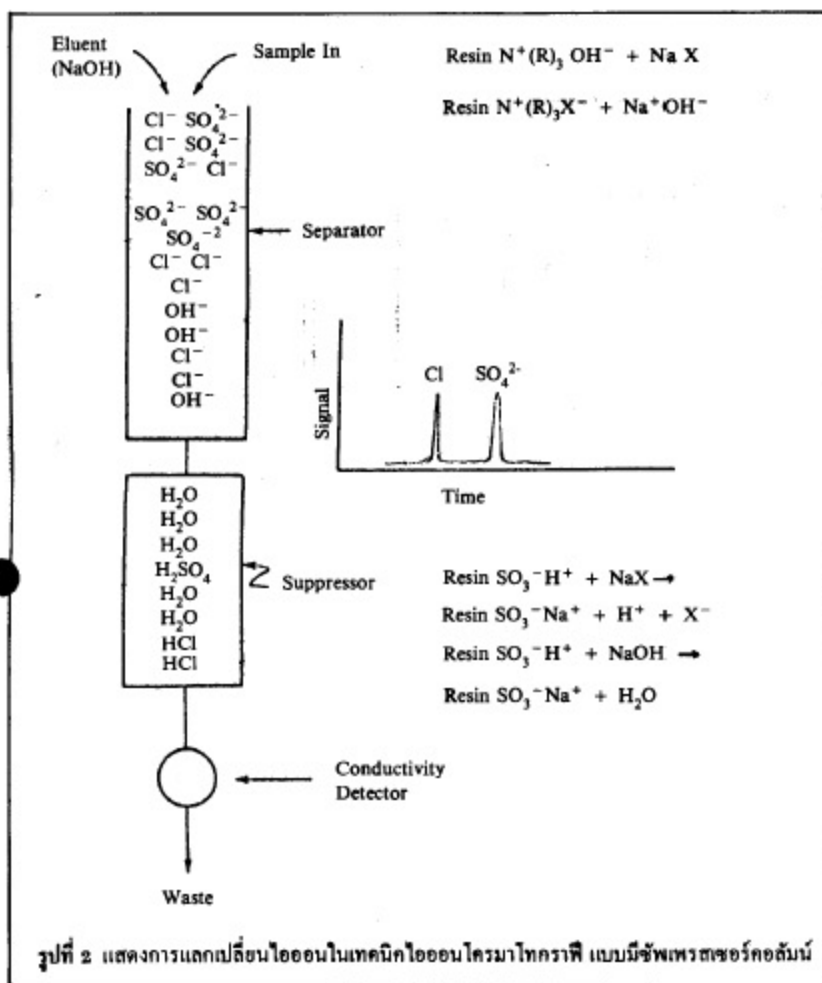
valve ซึ่งมี loop ปริมาตรคงที่ สารละลายตัวระจะพาสารที่วิเคราะห์ผ่านเข้าสู่คอลัมน์แยก (separator column) หลังจากนั้นไอออนแต่ละชนิดจะผ่านออกจากคอลัมน์ในเวลาแตกต่างกัน แล้วจึงผ่านเข้าสู่ซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ซึ่งจะเปลี่ยนไอออนที่วิเคราะห์เป็นกรดแก่หรือเบสแก่ที่มีสภาพนำไฟฟ้าจำเพาะ (specific conductivity) สูงขึ้น และเปลี่ยนสารละลายตัวระเป็นน้ำ กรดอ่อน หรือเบสอ่อน ที่มีสภาพนำไฟฟ้าจำเพาะต่ำลง ดังนั้นสารละลายที่เข้าสู่เครื่องวัด จึงมีสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวระและสารที่วิเคราะห์แตกต่างกันมาก เป็นการเพิ่มสภาพไวของระบบ ทำให้ค่าต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ ต่ำถึงระดับนาโนกรัม อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์โดยวิธีนี้มีข้อเสียหลายประการคือ



(1) การเพิ่มซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ ทำให้ประสิทธิภาพในการแยกลดลง เนื่องจากการกระจายของแถบไอออนกว้างมากขึ้น (band broadening)

(2) ซัพเพรสเซอร์คอลัมน์มีอายุการใช้งานสั้น จะต้องนำมาปรับสภาพใหม่ (regenerate) จึงจะสามารถใช้งานต่อไปได้ ทำให้การทำงานไม่ต่อเนื่อง เสียเวลาและค่าใช้จ่าย ถึงแม้ในปัจจุบันจะมีเครื่องบางรุ่นที่สามารถ regenerate ซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ได้ในระบบก็ตาม

(3) มีข้อจำกัดในการเลือกตัวระ เช่น กรณีการวิเคราะห์แอนไอออน ตัวระจะต้องเป็นสารละลายเบสเท่านั้น เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์



เครื่องวัดชนิดอื่นนอกเหนือจากคอนดักทิวิตี-เทกเตอร์อีกด้วย เช่น ใช้เครื่องวัดชนิดดูดควา-ไวโอเลตสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV spectrophotometer) อิเล็กโทรเคมีคัลเทกเตอร์ (electrochemical detector) inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer (ICP) และ refractive index detector เป็นต้น เหล่านี้ก็จัดเป็นเทคนิคทางไอออนโครมาโทกราฟีเช่นเดียวกัน

การใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีแบบไม่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ที่กล่าวข้างต้นสามารถแก้ปัญหาซึ่งเป็นข้อจำกัดของเทคนิคแบบแรกได้ แต่มีข้อเสียคือ ค่าค่าสุดท้ายวิเคราะห์ได้สูงกว่าแบบแรกประมาณ 1-10 เท่า

นอกจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น การเพิ่มสภาพไวของภาววิเคราะห์ไอออนในตัวอย่างสามารถทำได้โดยวิธีการเตรียมตัวอย่างให้เหมาะสม เช่น การเตรียมตัวอย่างให้เข้มข้นก่อนวิเคราะห์ (pre-concentrate) โดยวิธีการสกัดโดยวัฏภาคของแข็ง (solid phase extraction) เป็นต้น ซึ่งจะไม่กล่าวรายละเอียดในที่นี้

ทฤษฎีเกี่ยวกับไอออนโครมาโทกราฟี

ไอออนโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคที่ใช้แยกและวิเคราะห์ไอออนหลายชนิด ซึ่งผสมรวมกันอยู่ในตัวอย่างเดียวกันได้ในเวลารวดเร็ว ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การแยก และการตรวจวัดสัญญาณ ดังจะกล่าวโดยสังเขปในลำดับต่อไปนี้

การแยกเกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการที่สารแต่ละชนิดเคลื่อนที่ในคอลัมน์ได้แตกต่างกัน (differential migration) ทำให้สารแต่ละชนิดผ่านออกจากคอลัมน์ในเวลาที่แตกต่างกันและเวลาดังกล่าวเมื่อรายงานผลจะรายงานเป็นค่ารีเทนชันไทม์ (retention time) ของสารนั้น ส่วนกระบวนการแยกที่เกิดขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากความสัมพันธ์ของสารที่บรรจุในคอลัมน์ (stationary phase) และสารที่เคลื่อนที่ (mobile phase) หรือตัวระเหย คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ไอออนเป็นชนิดไอออนแลกเปลี่ยนคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เป็นเรซิน (resin) หรือ ซิลิกา (silica) ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นประจุบวกหรือลบ เพื่อทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออน หมู่ฟังก์ชันนี้ใช้มีหลายชนิดดังนี้

โซเดียมคาร์บอเนต หรือโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต เป็นต้น

(4) ในการวิเคราะห์แอนไอออนของกรดอ่อน เช่น กรดอินทรีย์ ใช้ได้ไม่ดี เนื่องจากเมื่อแอนไอออนเหล่านี้ผ่านซัพเพรสเซอร์คอลัมน์จะเปลี่ยนเป็นกรดอ่อน ซึ่งมีสภาพนำไฟฟ้าต่ำ ทำให้สัญญาณที่ได้ต่ำ

2. ไอออนโครมาโทกราฟีแบบไม่ใช้ซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ เนื่องจากไม่มีคอลัมน์สำหรับลดแบคกราวนด์ของสารตัวระเหย จึงต้องเลือกสารตัวระเหยที่มีสภาพนำไฟฟ้าจำเพาะต่ำ ส่วนมากจะใช้กรดอินทรีย์ชนิดโรมาติก การพัฒนาเทคนิคนี้มีหลักสำคัญ 2 ประการ คือ

ประการที่ 1 เลือกคอลัมน์ที่มีจำนวนหมู่ฟังก์ชันน้อยที่เป็นประจุค่อนำหนักของสารที่บรรจุในคอลัมน์ต่ำ (low-capacity)

ประการที่ 2 เลือกตัวระเหยที่มีสภาพนำ

ไฟฟ้าจำเพาะต่ำ เตรียมให้มีความเข้มข้นต่ำระดับมิลลิโมลาร์

นอกจากนี้การพัฒนาไอออนโครมาโทกราฟีแบบไม่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ จะต้องพิจารณาถึงเรื่องต่างๆ ได้แก่ การเลือกสารละลายตัวระเหย และการเลือกคอลัมน์ที่เหมาะสม ในส่วนของเครื่องมือต้องเลือกรัสต์ที่ใช้ทำระบบท่อ (tubing) บีบ ให้ทนต่อสารตัวระเหยที่เป็นบัฟเฟอร์ รวมทั้งออกแบบคอนดักทิวิตีเทกเตอร์ให้มีความเสถียร (stability) และมีสภาพไวสูง ตลอดจนการใช้ระบบอิเล็กทรอนิกส์ในการลดค่าแบคกราวนด์ของสารตัวระเหย (electronic suppressor)

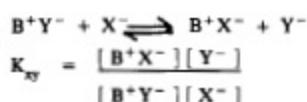
นอกจากไอออนโครมาโทกราฟีสองแบบที่กล่าวมาแล้ว ในระยะหลังการวิเคราะห์ไอออนโดยใช้เครื่องไฮเพอร์ฟอเมอแลคทีวิตีโครมาโทกราฟี ยังคงใช้คอลัมน์ชนิดไอออนแลกเปลี่ยน เช่น แต่ใช้

ใน cation-exchange column หมู่ฟังก์ชันชนิดที่ใช้ได้แก่ sulphonic acid ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$) หรือ carboxylic acid ($-\text{COO}^- \text{H}^+$)

และใน anion-exchange column หมู่ฟังก์ชันชนิดที่ใช้ได้แก่ quaternary amine [$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 - \text{OH}^-$] หรือ tertiary amine [$-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2 - \text{OH}^-$]

ส่วนตัวระในกรณีข้างต้นเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ของกรดอินทรีย์ น้ำ และตัวทำละลายอินทรีย์พบว่าประสิทธิภาพของการแยกดังกล่าวขึ้นอยู่กับ การเลือกตัวระ สารที่บรรจุในคอลัมน์ และสภาวะการวิเคราะห์ที่เหมาะสม

ในกระบวนการแยกข้างต้น การแลกเปลี่ยนไอออนเกิดจากการแข่งขัน (competitive) กันระหว่างไอออนที่วิเคราะห์กับไอออนของสารตัวระ เพื่อจับกับประจุของสารที่บรรจุในคอลัมน์ ดังตัวอย่างเช่นในกรณีการวิเคราะห์แอนไอออน ซึ่งสามารถเขียนแสดงโดยสมการดังนี้



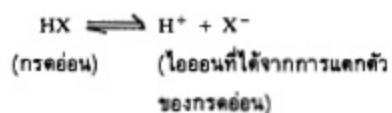
K_{xy} = ค่าสมดุลยั้งที่ (equilibrium constant or selectivity coefficient)

X^- = แอนไอออนที่วิเคราะห์

Y^- = แอนไอออนจากตัวระ

B^+ = ประจุบนคอลัมน์

ค่า K_{xy} ขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายอย่าง ซึ่งเกี่ยวข้องกับคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีของแอนไอออน เช่น ขนาดของไอออนที่มีน้ำล้อมรอบ (hydrate size) ประจุบนไอออน (charge number) และคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ของไอออนนั้น ๆ นอกจากนี้ถ้าสารที่วิเคราะห์เป็นกรดอ่อน การเกิดไอออนจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant, K_a) อีกด้วย เนื่องจากสารที่จับกับคอลัมน์ต้องอยู่ในสภาพไอออนเท่านั้น ดังสมการต่อไปนี้



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

สำหรับความเร็วในการเคลื่อนที่ของไอออนจากคอลัมน์นั้น สามารถพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient, D) ดังนี้

$$D_x = \frac{[\text{B}^+ \text{X}^-]}{[\text{X}^-] + [\text{HX}]} = K_{xy} \times \frac{[\text{B}^+ \text{Y}^-]}{[\text{Y}^-]} \times \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$$

จากสมการ จะเห็นได้ว่า ค่า D_x เกี่ยวข้องกับตัวแปรหลายอย่าง ในทางปฏิบัติพบว่าการปรับ pH และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายตัวระ จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่ารีเทนชันไทม์ของไอออนมาก สำหรับกรณีการวิเคราะห์แคทไอออน ก็สามารถเขียนสมการอธิบายได้ในทำนองเดียวกับแอนไอออนดังได้กล่าวข้างต้น

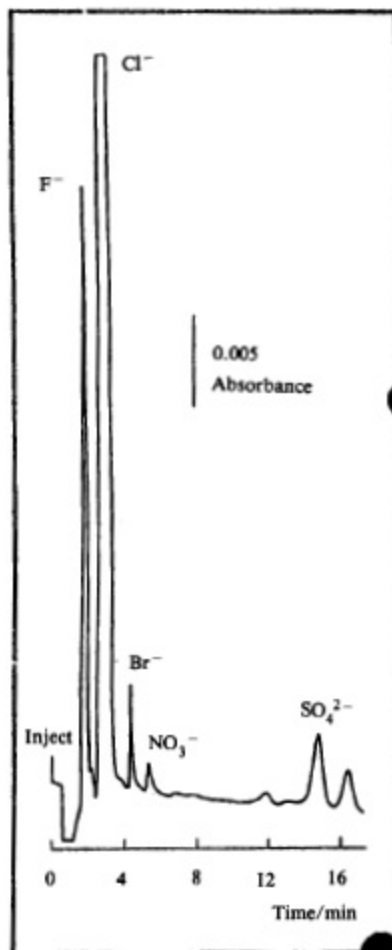
สำหรับขั้นตอนการตรวจวัดสัญญาณและการรายงานผลนั้น ไอออนแต่ละชนิดจะผ่านเข้าสู่เครื่องวัดในเวลาที่แตกต่างกัน สัญญาณที่ได้จะส่งไปยังเครื่องบันทึก (recorder) ซึ่งจะรายงานผลเป็นความสัมพันธ์ของ เวลา (นาที) กับความเข้มของสัญญาณ เรียกว่าโครมาโทแกรม (แสดงในรูปที่ 3, 4, 5) ส่วนการวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณนั้น มีหลักการเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ผลโครมาโทแกรมใน HPLC ซึ่งจะไม่กล่าวรายละเอียดในที่นี้

การประยุกต์ใช้งาน

เนื่องจากไอออนโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ไอออนได้หลายชนิดในขณะเดียวกัน โดยใช้เวลารวิเคราะห์ต่อหนึ่งตัวอย่างสั้น ทำให้ประหยัดเวลา ผลการวิเคราะห์ถูกต้องและเที่ยงตรง จึงนำเอาเทคนิคนี้ไปใช้ในงานวิเคราะห์ไอออนในตัวอย่างต่าง ๆ ทั้งในลักษณะงานที่ต้องทำเป็นประจำ จำนวนตัวอย่างมาก (routine work) หรืองานที่ต้องตรวจสอบตัวอย่างเป็นช่วงเวลายาวต่อเนื่อง เช่น การควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์ในกระบวนการอุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นต้น นอกจากนี้ยังนำไปใช้วิเคราะห์ไอออนปริมาณต่ำมาก ๆ (ultratrace) ในตัวอย่างต่าง ๆ เช่น น้ำดื่ม น้ำเสีย น้ำทะเล อาหาร ยาพิษ เครื่องดื่ม น้ำผลไม้ ดิน และน้ำทิ้งในอุตสาหกรรมเยื่อและกระดาษ (kraft

liquor) เป็นต้น

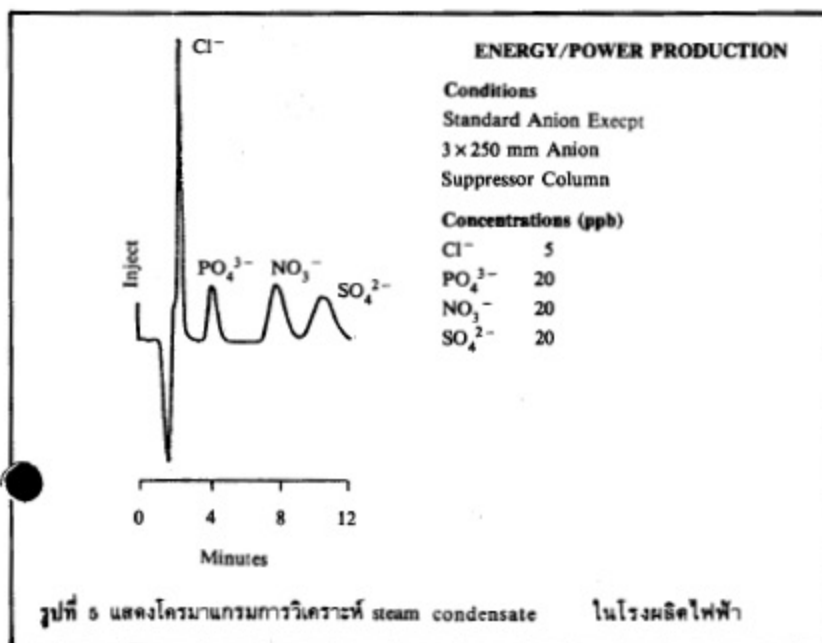
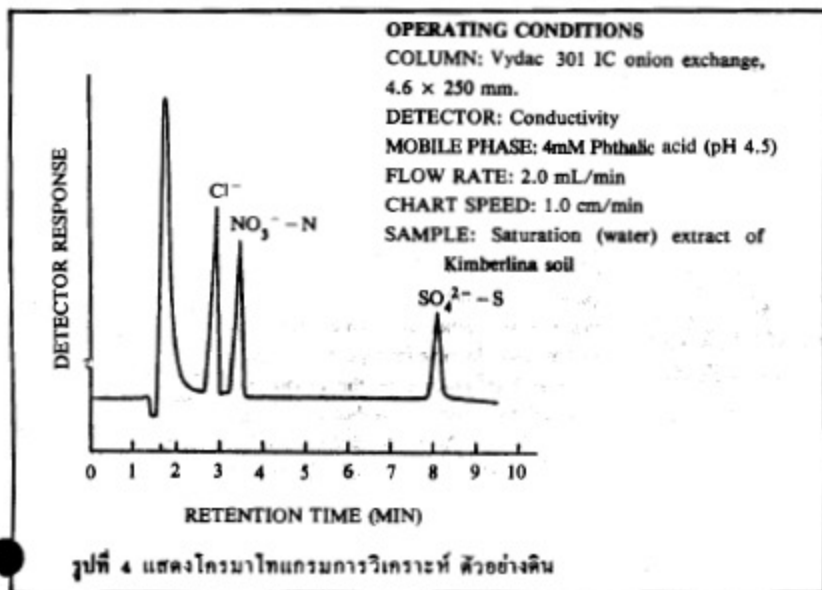
รูปที่ 3, 4, 5 แสดงโครมาโทแกรมของการวิเคราะห์ไอออนจากตัวอย่างเครื่องดื่ม ดิน และน้ำ จากโรงผลิตกำลังไฟฟ้า



รูปที่ 3 แสดงโครมาโทแกรมการวิเคราะห์ตัวอย่าง cocktail vegetable juice เจือจาง 8 เท่า

Condition : Eluent, 0.4 mM phthalate pH 7.0
Flow rate 20 ml/min
Detector, UV, λ 254 nm
Sample 10 μ l.
Column PRP-X100, 4.1 X 100 mm.

การวิเคราะห์ไอออนโดยใช้เทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีนั้น นับเป็นความก้าวหน้าสำหรับงานวิเคราะห์ วิจัยหลาย ๆ ด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในงานที่ต้องการวิเคราะห์ไอออนที่มีปริมาณน้อยมาก เช่น ระดับส่วนในพื้นดินส่วน



(ppb) ก็สามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือแบบมี
 ซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ ซึ่งนับเป็นข้อดีของเครื่องมือ
 แบบนี้ ส่วนเครื่องมือแบบไม่มีซัพเพรสเซอร์
 คอลัมน์นั้น ถึงแม้จะวิเคราะห์ไอออนได้ในปริมาณ
 ที่สูงกว่าแบบแรกก็ตาม แต่มีข้อดีในส่วนที่
 สามารถใช้เครื่อง HPLC แบบที่ใช้กันทั่วไปได้
 เพียงแค่เลือกคอลัมน์สารตัวระ และเครื่องวัดให้
 เหมาะสมที่จะวิเคราะห์ไอออนได้ ก็จัดเป็นเทคนิค
 ไอออนโครมาโทกราฟีเช่นเดียวกัน จึงกล่าวได้
 ว่าการพัฒนาเทคนิคไอออนโครมาโทกราฟีแบบ
 ไม่มีซัพเพรสเซอร์คอลัมน์ เป็นการพัฒนาเครื่อง
 มือเดิมที่มีอยู่ให้ใช้งานในขอบข่ายที่กว้างขึ้น

เอกสารอ้างอิง

1. Frankliih, G.O. Ion chromatography pro-
 vides useful analysis of the chemistry of
 pulping and bleaching liquors. Tappi,
 1982, vol. 65, p. 107-111.
2. Haddad, P.R., and Brownie, G.H. Deter-
 mination of inorganic anions. Edac,
Chem, 1988, January, p. 12-14.
3. Nieto, K.F., and Frankenberger, W.T.
 Single Column ion Chromatography : I.
 Analysis of inorganic anion in soils.
Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, Vol. 49,
 p. 587-592.
4. Small, H., Stevens, T.S., and Bauman,
 W.C. Novel ion exchange chromatographic
 method using conductimetric detection.
Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 1801-1809.
5. Smith, F.C., and Chang, R.C. The
practice of ion chromatography. United
 States of America, John Wiley & Sons.,
 1983.