



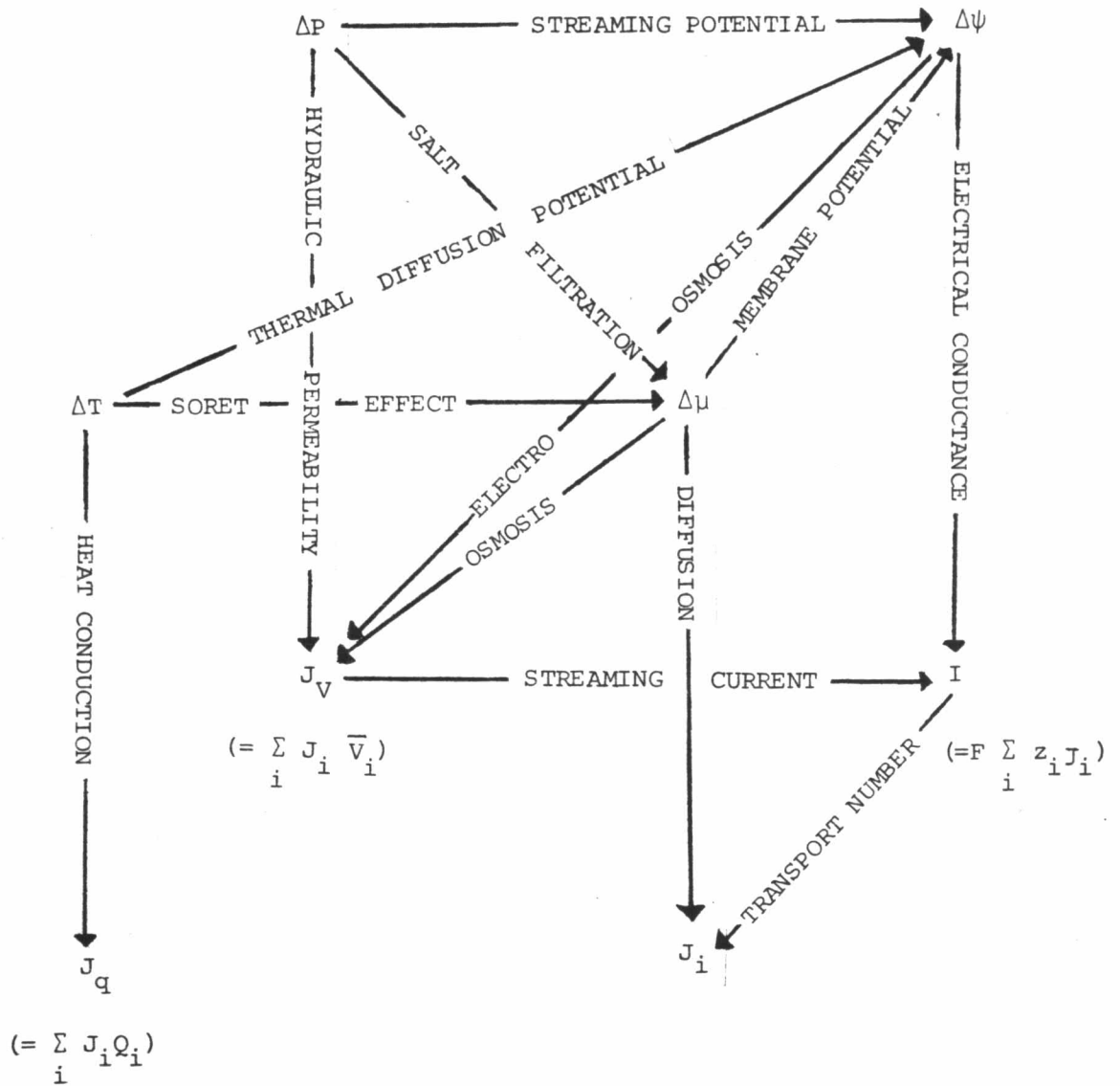
บทที่ 1

บทนำ

กระบวนการการส่งผ่านภายในร่างกายของสิ่งมีชีวิตนั้น ส่วนใหญ่เป็นกระบวนการที่สลับซับซ้อนและส่งผ่านโดยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนที่เนื้อเยื่อ เช่น การกรองของเสียที่ไต, การส่งสัญญาณไปตามเส้นประสาทต่าง ๆ เพื่อเป็นแบบจำลองในการศึกษากระบวนการเหล่านี้ จึงมีการสังเคราะห์แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนขึ้น และวิวัฒนาการเรื่อยมาตั้งแต่ปี 1950 (Helfferich, 1967)

เมื่อนำแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมาขึ้นระหว่างสารละลาย จะเกิดกระบวนการการส่งผ่านและปรากฏการณ์การส่งผ่านซึ่งขึ้นกับความแตกต่างของความเข้มข้น, ความแตกต่างของความดัน, ความต่างศักย์ไฟฟ้า, ความแตกต่างอุณหภูมิ เพียงอย่างใดอย่างหนึ่งหรือหลาย ๆ อย่างพร้อมกัน

แผนภาพในรูปที่ 1.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของสารละลายสองข้างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นแรงผลักดันทำให้เกิดกระบวนการการส่งผ่านและปรากฏการณ์การส่งผ่านต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น เมื่อมีความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้า ไอออนจะถูกส่งผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ในขณะที่เดียวกันก็มีการส่งผ่านมวลของตัวทำละลายไปด้วย เรียกกระบวนการนั้นว่า อิเล็กโตรออสโมซิส (electro - osmosis) ซึ่งจำนวนโมลของไอออนหรือขององค์ประกอบแต่ละชนิดที่ส่งผ่านต่อประจุไฟฟ้าหนึ่งหน่วยฟาราเดย์ เรียกว่า ทรานสปอร์ต 넘เบอร์ (transport number) ของไอออนหรือองค์ประกอบนั้น ๆ หรือในอีกแบบหนึ่งคือ เมื่อมีความแตกต่างความดันและความเข้มข้นทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากันคือไม่มีการส่งผ่านขององค์ประกอบใด ๆ จะเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่า สตรีมมิงโปเทนเชียล (streaming potential) แต่ถ้ามีการส่งผ่านของตัวทำละลายกระบวนการนั้นก็เรียกว่าไฮดรอลิกเพอเมอบิลิตี (hydraulic permeability) และแบบอื่น ๆ ดังรายละเอียดที่แสดงไว้ในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของสารละลายสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน, กระบวนการการส่งผ่านและปรากฏการณ์การส่งผ่าน โดย ΔP เป็นความแตกต่างของความดัน, $\Delta \psi$ เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้า, $\Delta \mu$ เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าเคมี, ΔT เป็นความแตกต่างของอุณหภูมิ, J_V เป็นฟลักซ์ของปริมาตร, J_i เป็นฟลักซ์ขององค์ประกอบตัวที่ i , I เป็นฟลักซ์ของประจุไฟฟ้า และ J_q เป็นฟลักซ์ของความร้อน (Lakshminarayanaiah, 1965)

1.1 ประวัติ

ปรากฏการณ์การส่งผ่านผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่นักฟิสิกส์ชีวเวชสนใจมากก็คือ เมมเบรนโปเทนเชียล (membrane potential) ซึ่งเป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีความเข้มข้นของตัวถูกละลายต่างกัน ขนาดและเครื่องหมายของความต่างศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นกับชนิดของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน, ความเข้มข้นของสารละลายและชนิดขององค์ประกอบที่ผ่านไป Teorell (1935), Meyer และ Sievers (1936), Scatchard (1953) ได้เสนอทฤษฎีของเมมเบรนโปเทนเชียลดังนี้

Teorell (1935) และ Meyer และ Sievers (1936) ตั้งสมมุติฐานว่า แผ่นแลกเปลี่ยนไอออนมีประจุคงที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายภายนอก, ที่ผิวสัมผัสระหว่างแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายอยู่ในสมดุลตลอดเวลา และสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของทุกไอออนเดี่ยว (single ion) มีค่าเท่ากับหนึ่ง เมมเบรนโปเทนเชียลจะประกอบด้วยสองส่วน ส่วนแรกคือความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ผิวสัมผัสทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลาย และส่วนที่สองคือความต่างศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการแพร่ภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนขณะที่ความเข้มข้นของสารละลายไม่เท่ากับความเข้มข้นของประจุภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน เมมเบรนโปเทนเชียลจะเขียนได้ดังนี้

$$E = \frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1.1)$$

เมื่อ t_+ และ t_- เป็นทรานสปอร์ตัมเบอร์ของไอออนบวกและไอออนลบ

a_1 และ a_2 เป็นแอกทิวิตีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในส่วนข้างที่ 1 และส่วนข้างที่ 2 ของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนตามลำดับ, R เป็นค่าคงที่ของแก๊ส T เป็นอุณหภูมิ และ F เป็นค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant)

ต่อมา Scatchard (1953), Graydon และ Stewart (1955) ได้นำผลที่เกิดจากการส่งผ่านน้ำมาศึกษาหาค่าเมมเบรนโปเทนเชียล แต่ผลก็ยังไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง

Hill และคณะ (1961) จึงได้แก้ไขทฤษฎีของ Scatchard (1953) ได้สมการเมมเบรนโปเทนเชียลดังนี้

$$E = - \frac{2RT}{F} \int_1^2 (t_+ - 10^{-3} m_{\pm} M t_w) d \ln a_{\pm} \quad (1.2)$$

เมื่อ m_{\pm} เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่มีแอกติวิตี a_{\pm} , t_+ และ t_w เป็นทรานสปอร์ตัมเบอร์ของแคตไอออน (counterion) และน้ำ ตามลำดับ และ M เป็นน้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลาย

ซึ่งต่อมา Lakshminarayanaiah และ Subrahmanyam (1964) ได้ศึกษาการทดลอง เมมเบรนโปเทนเชียลของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนฟีนอลซัลโฟนิกแอซิด (phenolsulfonic acid) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ผลการทดลองสอดคล้องกับทฤษฎีของ Hill และคณะ

แต่เนื่องจากทฤษฎีที่กล่าวมาแล้วนั้นได้คำนึงถึงไอออนเดี่ยว ซึ่งทำให้ไม่อาจจะวัดปริมาณต่าง ๆ ได้โดยตรง Staverman (1952), Lorimer และคณะ (1956), Forland และ Thulin (1968), และ Forland และ Ostvold (1974) ได้อาศัยอุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้ (irreversible thermodynamics) ทาสมาการของเมมเบรนโปเทนเชียลโดยรวมผลของการส่งผ่านน้ำและคำนึงถึงองค์ประกอบที่เป็นกลาง ได้ดังนี้

$$E = - \int_1^2 \sum \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad (1.3)$$

เมื่อ μ เป็นศักย์ทางเคมี (chemical potential) และ i หมายถึงองค์ประกอบที่เป็นกลางตัวที่ i

และมีผู้ทำการวิจัยให้ผลสนับสนุนกันเรื่อยมา เพื่อให้ทราบค่า เมมเบรนโปเทนเชียลที่ถูกต้องยิ่งขึ้น จึงจำเป็นต้องหาค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำมาประกอบในการคำนวณ ซึ่งค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำจะหาได้โดยตรงจากการทดลองอิเล็กโตรออสโมซิส โดย

การริเริ่มของ Winger และคณะในปี 1956 และ Lakshminarayanan (1965) ได้รวบรวมการวิจัยเกี่ยวกับอิเล็กโตรออสโมซิสและผลการวิจัยส่วนใหญ่สรุปตรงกันว่า ค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำจะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายและเมื่อลดจำนวนน้ำภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน แต่บางส่วนยังขัดแย้งกันคือ ค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำอาจจะขึ้นหรือไม่ขึ้นกับกระแสไฟฟ้าที่ผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนต่อพื้นที่ ดังต่อไปนี้

ในปี 1957 Stewart และ Graydon ได้ศึกษาการส่งผ่านน้ำของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนโพลีสไตรีนซัลโฟเนตที่มีความจุไอออนและปริมาตรน้ำภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนต่าง ๆ กัน ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 - 1.0 โมลต่อลิตร พบว่าค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำไม่ขึ้นกับกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ และค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำนอกจากจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแล้ว ยังเพิ่มขึ้นเมื่อลดความเข้มข้นของสารละลาย ทั้งนี้โดยไม่มีการกวนสารละลาย อีกทั้งค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่คำนวณได้จากค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำก็สอดคล้องกับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้

ต่อมา Mackay และ Meares (1959) ใช้เซลล์ที่มีการกวนสารละลายในการทดลองอิเล็กโตรออสโมซิสพร้อมแผ่นแลกเปลี่ยนบวกซีโอคาบ 315 (Zeo Karb 315) ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 - 1.0 สมมูลต่อลิตร ปรากฏว่าค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย และไม่ขึ้นกับกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ในช่วง 0.02 - 1.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

จากการศึกษาแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนแบบคลอไรด์ที่มีปริมาณน้ำตั้งแต่ 9 ถึง 75 % ในสารละลาย LiCl, NaCl และ KCl ความเข้มข้น 0.001 - 0.5 โมลต่อลิตร โดย Carr และคณะ (1962) สรุปได้ว่า ค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำไม่ขึ้นกับกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่และเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของไอออนลดลงตามลำดับ

แต่ผลการวิจัยอิเล็กโตรออสโมซิสของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนโพลีสไตรีนซัลโฟเนต โดย Tombalkian และคณะ (1962) ได้ค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำลดลงเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ อีกทั้งเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของไอออนภายในแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน, ขนาดรูและประจุไฟฟ้าของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

Lakshminarayaniah (1969) พบว่าค่าทรานสปอร์ตน์มเบอร์ของน้ำที่ได้จากวิธีอิเล็กโตรออสโมซิสขึ้นกับกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากกว่า 0.1 สมมูลต่อลิตรแล้วค่าทรานสปอร์ตน์ของน้ำจะลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น

ด้วยผลที่ขัดแย้งต่าง ๆ ดังกล่าวมาแล้ว Brun และ Vaala (1967) ได้เสนอว่าผลการวิจัยทางอิเล็กโตรออสโมซิสที่ให้ค่าทรานสปอร์ตน์มเบอร์ของน้ำแตกต่างกันไปนั้นเนื่องจากโพลาริเซชัน (polarization) ของสารละลาย ซึ่งสามารถกำจัดปัญหานี้ได้ โดยการหาค่าทรานสปอร์ตน์ของน้ำโดยอ้อมจากวิธีสตริมมิงโปเทนเชียล และได้ทำการวิจัยสตริมมิงโปเทนเชียลพร้อมแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกฟีนอลซัลโฟนิคแอซิดฟอร์มาดีไฮด์ ในสารละลายโพแทสเซียมความเข้มข้น 0.01, 0.03, 0.1 และ 0.3 สมมูลต่อลิตร โดยใช้เซลล์แบบเดียวกับ Stewart และ Graydon (1957) และให้ความแตกต่างความดันเป็นช่วง ผลปรากฏว่า ค่าทรานสปอร์ตน์มเบอร์ที่ได้จากวิธีสตริมมิงโปเทนเชียลถูกต้องมากกว่าค่าที่ได้จากวิธีอิเล็กโตรออสโมซิส และค่าสตริมมิงโปเทนเชียลที่เกิดขึ้นจะเป็นฟังก์ชันของเวลา (Brun, 1957)

ต่อมาจึงมีผู้สนใจทางด้านสตริมมิงโปเทนเชียลมากขึ้น เช่น Andreson (1973) ใช้วิธีการสตริมมิงโปเทนเชียลเพื่อหาค่าทรานสปอร์ตน์มเบอร์ของน้ำ ในระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวก C-20 กับสารละลายผสมของ HCl กับ NaCl และใช้เทคนิคความดันเป็นช่วงโดยต่อแหล่งจ่ายความดันเข้ากับท่อที่บรรจุสารละลายแล้วให้ความดันสลับกันทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนด้วยลิ้นปิด-เปิดแบบวาล์ว

Wiedner และ Woermann (1975) หาค่าสัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์ (phenomenological coefficients) ทั้งหมดสำหรับระบบแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกในสารละลาย KCl ความเข้มข้น 0.1 - 0.7 สมมูลต่อลิตร ได้ผลว่าอิเล็กโตรออสโมซิสสัมพันธ์กับสตริมมิงโปเทนเชียลตามความสัมพันธ์ของแซคเซน (saxen relation) ดังนี้

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta P}\right)_{I=0} = - \left(\frac{J_V}{I}\right)_{\Delta P=0} \quad (1.4)$$

เมื่อ ΔE เป็นสตริมมิงโปเทนเชียล, ΔP เป็นความแตกต่างความดันระหว่างสารละลายทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน, J_V เป็นปริมาณทั้งหมดที่ผ่านไปโดยอิเล็กโตรออสโมซิส และ I เป็นกระแสไฟฟ้าที่ผ่านแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนต่อพื้นที่

Trivijitkasem (1976) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับค่าทรานสปอร์ตน์ม เบอร์ของน้ำ
 คร่อมแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลาย เกลือคลอไรด์ โดยวิธีสตรึมมิงโปเทนเซียลที่ให้ความ
 ดันสลับทั้งสองข้างของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนด้วยลิ้นปิด-เปิดที่ควบคุมด้วยวงจรรีเลย์โทรนิค ซึ่ง
 Trivijitkasem และ Ostvold ได้ทำการวิจัยต่อกันด้วยวิธีการเดียวกันในปี 1980
 ผลการวิจัยทั้งสองครั้งปรากฏว่าค่าทรานสปอร์ตน์ม เบอร์ของน้ำ เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสาร
 ละลายลดลงจนถึงค่าจำกัดค่าหนึ่ง และเมื่อขนาดของไอออนที่ส่ง เกิดลดลง

ด้วยผลดังกล่าวข้างต้นวิธีการสตรึมมิงโปเทนเซียลสามารถนำไปคำนวณหาค่าทราน
 สปอร์ตน์ม เบอร์ของน้ำได้ถูกต้องกว่าวิธีการรีเลย์โทรออสมอส ซึ่งจะทำให้การศึกษาเกี่ยวกับ
 เมมเบรนโปเทนเซียลได้ถูกต้องยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์, หลักการและผลการวิจัยโดยสังเขป

การวิจัยนี้มุ่งศึกษาสตรึมมิงโปเทนเซียล คร่อมแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่มี
 โครงสร้างต่าง ๆ กัน ในสารละลาย เกลืออัลคาไลน์คลอไรด์และอัลคาไลน์ เอิร์ทคลอไรด์ที่
 ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน และปรับปรุงเทคนิค, การออกแบบอุปกรณ์ในการทดลองเพื่อความ
 สะดวกในการประกอบและประหยัด โดยใช้พลาสติกใสทำเป็นตู้เซลล์บรรจุสารละลายพร้อม
 ทั้งตัวอิเล็กโทรดไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ที่มีฐาน เป็นโลหะเงิน ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในบทที่ 3
 ต่อไป

ในระบบไอโซเทอร์มอลที่มีอุณหภูมิคงที่และ เท่ากันตลอดเซลล์ของแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน
 บวกในสารละลายเกลือคลอไรด์ที่มีความดันต่างกัน และใช้ไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ที่ผันกลับ
 ได้กับคลอไรด์ไอออน ความต่างศักย์ไฟฟ้าแปรตามเวลา เนื่องจากการแพร่ของตัวทำละลาย
 สตรึมมิงโปเทนเซียลจะเป็นไปตามความสัมพันธ์ที่ Brun (1957) เสนอไว้ดังนี้

$$E = E_S + 4RTvt_0 \sqrt{t/\pi D} \quad (1.5)$$

โดย E เป็นความต่างศักย์ไฟฟ้า, E_S เป็นสตรึมมิงโปเทนเซียล, R เป็นค่าคงที่
 ของแก๊ส T เป็นอุณหภูมิ, v เป็นสตรึมมิงเวลโลซิตี (Streaming velocity),
 t_0 เป็นทรานสปอร์ตน์ม เบอร์ของไอออนลบในตัวสารละลายเอง (free solution),
 t เป็นเวลา และ D เป็นสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient)
 ของสารละลาย

จากผลการทดลองได้ว่า ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นแปรผันตรงกับรากที่สองของเวลาสอดคล้องกับสมการ (1.5) และค่าสตรึมมิงโปเทนเซียลก็สัมพันธ์เชิงเส้นกับความแตกต่างความดัน เมื่ออาศัยความสัมพันธ์ของแซคเซนที่หาได้จากอุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้ จะสามารถนำไปคำนวณหาค่าทรานสปอร์ตัมเบอร์ของน้ำซึ่งจะเป็นแนวทางในการวัดที่ถูกต้อง เพื่อใช้ในการวิจัยอื่น ๆ เช่น การศึกษาเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) , การแยกเกลือด้วยไฟฟ้า (electro - dialysis)

วิธีการสตรึมมิงโปเทนเซียลนี้ สามารถนำไปเป็นวิธีในการตรวจสอบเยื่อต่าง ๆ ว่า แลกเปลี่ยนไอออนได้หรือไม่และเป็นชนิดใด นอกจากนี้การศึกษาสตรึมมิงโปเทนเซียลยังเป็นแนวทางจำลองในการศึกษาเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต ทั้งทางด้านความเข้าใจในธรรมชาติของมันและด้านการวัดค่าต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น เมื่อมีความแตกต่างความดันต่อเนื้อเยื่อนั้น ๆ