การศึกษาสตรัมมิงโปเทนเชียลคร่อมแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน ของสารละลายเกลือคลอไรด์

นางสาวจันทร์ฉาย จงตระการสมบัติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาฟิสิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2526

ISBN 974-562-147-1

010344

A STUDY OF STREAMING POTENTIAL ACROSS ION EXCHANGE MEMBRANE OF CHLORIDE SALT SOLUTION

Miss Chanchai Chongtrakansombat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Physics

Graduate School

Chulalongkorn University

1983

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาสตรีมมิงโปเทนเชียลคร่อมแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนของสารละลายเกลือคลอไรด์

โดย นางสาวจันทร์ฉาย จงตระการสมบัติ

ภาควิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชูร ตรีวิจิตรเกษม

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุประดิษฐ์ บุนนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิจิตร เส็งทะพันธุ์)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนันตสิน เตชะกำพุช)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ประไพพรรณ ฉันธิกุล)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชูร ตรีวิจิตรเกษม)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาสตรีมมิงโปเทนเชียลคร่อมแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนของสารละลายเกลือคลอไรด์

ชื่อนิสิต นางสาวจันทร์ฉาย จงตระการสมบัติ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชูร ตรีวิจิตรเกษม

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2525

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในการศึกษาสตรีมมิงโปเทนเชียลนี้ ได้ศึกษาเฉพาะระบบของแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่มีความพรุนต่าง ๆ กัน ในสารละลายอัลคาไลน์คลอไรด์ได้แก่ ลิเทียมคลอไรด์, โซเดียมคลอไรด์, โปตัสเซียมคลอไรด์ และสารละลายอัลคาไลน์เอิร์ทคลอไรด์ ได้แก่ มักเนเซียมคลอไรด์, แบเรียมคลอไรด์ ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 0.001 ถึง 1.0 สมมูลต่อลิตร การวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนที่ความแตกต่างความดันหนึ่ง ๆ ใช้ขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ที่มีโลหะเงินเป็นฐานรองรับ และประกอบเซลล์ที่ทำจากพลาสติกใสแบบไม่มีอุปกรณ์กวนอยู่ภายในคล้ายกับของTrivijitkasem การให้ความดันของแกสไนโตรเจนบนแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนเป็นช่วง ๆ สลับข้างกันด้วยการหมุนสั้นปิด-เปิดท่อแกสที่เชื่อมระหว่างถังแกสกับเซลล์

ผลการทดลองของความต่างศักย์ไฟฟ้าสอดคล้องอย่างดีกับแบบจำลองทางทฤษฎีที่เสนอโดย Brun นั่นคือ แรงเคลื่อนไฟฟ้า E แปรผันตามรากที่สองของเวลา, $\sqrt{t}$ และ ณ จุดตัดที่เวลาเท่ากับศูนย์ของกราฟที่เขียนระหว่างค่า E กับ $\sqrt{t}$ จะเป็นค่าสตรีมมิงโปเทนเชียล จากสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อหนึ่งหน่วยความแตกต่างความดันสามารถคำนวณหาทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ของแซดเซน สรุปได้ว่าทั้งสตรีมมิงโปเทนเชียลและทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำแปรผันตามความจุของน้ำภายในแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนหรือความพรุนและจำนวนประจุกับขนาดของอิออนบวก ในอีกมุมหนึ่งสตรีมมิงโปเทนเชียลและทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำแปรผันผกผันกับค่าคงที่ของการแพร่ของอิออนบวกและความเข้มข้น

ของสารละลายภายนอกแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน พฤติกรรมดังกล่าวมีลักษณะคล้ายผลการทดลองของ Trivijitkasem และ Carr และคณะ อีกทั้งสอดคล้องและอธิบายได้ด้วยทฤษฎีของ Caplan และ Mikulecky เป็นอย่างดี

จากการศึกษานี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางเทคโนโลยี เช่น อิเลกโตรไดอะไลซิส, การศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน และทำให้การวัดค่าเมมเบรนโปเทนเชียลในเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตได้ถูกต้องยิ่งขึ้น ซึ่งทำให้เข้าใจในธรรมชาติของขบวนการส่งผ่านคร่อมแผ่นเยื่อได้ดียิ่งขึ้น

Thesis Title A Study of Streaming Potential across Ion Exchange Membrane of Chloride Salt Solution

Name Miss Chanchai Chongtrakansombat

Thesis Advisor Assistant Professor Phietoon Trivijitkasem Ph.D.

Department Physics

Academic Year 1982

ABSTRACT

Streaming potential across cation-exchange membranes is studied in detail using a variety of membranes having different porosity and a number of different aqueous solution of alkaline chloride; LiCl, NaCl, KCl and alkaline-earth chloride; $MgCl_2$, $BaCl_2$ with concentration ranging from 0.001 to 1.0 equivalent per liter. The measurement of electrical potential difference at a certain pressure difference across the membrane is executed by using silver-silver chloride electrode of silver metal base type. An acrylic cell of non stirring type similar to Trivijitkasem 's has been constructed. By using mechanical valve, the pressure pulse from nitrogen tank has been applied alternately on both side of ion exchange membrane through the pressure line connected to the cell.

The present result of potential difference are in good agreement with the theoretical model proposed by Brun. That is the cell emf., E, is linearly proportional to the square root of time, $\sqrt{t}$. The streaming potential can be obtained by reading the intercept at time equals zero of the graphical plot between E versus $\sqrt{t}$. By

using Saxen's relation, water transport number can be calculated from the obtained value of streaming potential per unit pressure difference. Both results of streaming potential and water transport number are proportional to the membrane water content, the porosity, and the charge and the size of cation. On the other hand, the mentioned results are inversely proportional to the ionic self diffusion constant and to the salt concentration of the external solution. The above bevaviour is similar to Trivijitkasem and Carr. et. al.'s experimental result and in close agreement with Caplan and Mikulecky's theory.

The present study can lead to the application in technological point of view e.g. electro-dialysis, ion-exchange membrane fuel cell and high accuracy of membrane potential measurement in living tissue giving better understanding in nature of transport process across membrane.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงต่อผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชูร ตรีวิจิตรเกษม ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ที่กรุณาให้แนวความคิดในการวิจัย พร้อมทั้งแนะวิธีแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นทั้งทางด้านทฤษฎีและอุปกรณ์ในการวิจัย

นอกจากนี้ผู้เขียนยังได้รับความช่วยเหลือจากคุณสถาพร อัชชสมบูรณ์ และคุณวันชัย ตวงสิทธิกุลชัย ในการสร้างอุปกรณ์เพื่อใช้ในการวิจัย จึงขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ อีกทั้งขอขอบคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ ทุกคนที่ช่วยในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... ฉ

กิตติกรรมประกาศ..... ช

สารบัญตาราง..... ฎ

สารบัญรูป..... ฏ

บทที่

1. บทนำ..... 1

1.1 ประวัติ..... 3

1.2 วัตถุประสงค์ , หลักการและผลการวิจัยโดยสังเขป..... 7

2. ทฤษฎี..... 9

2.1 แผ่นแลกเปลี่ยนอิออน..... 9

2.2 ขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์..... 12

2.3 อุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้..... 13

2.3.1 การเกิดเอนโทรปีและพลังงานที่สูญหาย..... 14

2.3.2 สมมุติฐานของอุณหพลศาสตร์ผันกลับไม่ได้..... 18

2.4 สตรีมมิงโปเทนเชียลและการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา..... 19

2.5 การหาค่าทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำโดยอาศัยความสัมพันธ์ของแซดเซน 25

หน้า

3. การทดลอง 28
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ 28
3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์ 34
3.3 การเตรียมสารละลาย 37
3.4 การเตรียมแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน 37
3.5 วิธีทำการทดลอง 38
4. ผลการทดลอง 43
4.1 การหาค่าสตรีมมิงโปเทนเชียล 43
4.2 การคำนวณค่าทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำ 53
5. วิจารณ์และสรุปผล 59
5.1 การเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา 59
5.2 สตรีมมิงโปเทนเชียลกับความแตกต่างความดัน 61
5.3 ลักษณะพฤติกรรมของสตรีมมิงโปเทนเชียล 61
5.3.1 ผลเนื่องจากปริมาณน้ำภายในแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน 62
5.3.2 ผลเนื่องจากการกระตุ้นแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนด้วยสารละลายความเข้มข้นต่าง ๆ 66
5.3.3 ผลเนื่องจากขนาดของอิออนที่เคลื่อนที่ 66
5.3.4 ผลเนื่องจากความเข้มข้นของสารละลาย 69
5.4 ประโยชน์ 73
5.5 สรุป 74
เอกสารอ้างอิง 76
ภาคผนวก 80
ประวัติ 90

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ความต้านทานไฟฟ้าภายในเซลล์ของสารละลายเกลือที่ความเข้มข้นต่าง ๆ..	41
4.1	สัญลักษณ์ที่ใช้แทนแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนในรูปที่ 4.4 - 4.13	47
5.1	ค่า D_+^o และ f_{+w}^o สำหรับอิออนบวกในสารละลายที่ 25 องศาเซลเซียส.....	70
ข.1	เกลือที่ใช้ในการทดลอง.....	82
ข.2	แผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกแบบเอกพันธุ์.....	82
ข.3	สภาพนำไฟฟ้าสมมูลของสารละลายเกลือความเข้มข้นต่าง ๆ ณ 25 องศาเซลเซียส	83
ค.1	ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขึ้นกับเวลาและสตรีมมิงโปเทนเชียลของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวก CR 61 AZL 386 ที่กระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้น 1 สมมูลต่อลิตร ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 สมมูลต่อลิตร.....	84
ค.2	ค่าสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อหนึ่งหน่วยความแตกต่างความดันของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่ถูกกระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้น 0.1 สมมูลต่อลิตร.....	85
ค.3	ค่าสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อหนึ่งหน่วยความแตกต่างความดันของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่ถูกกระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้น 1.0 สมมูลต่อลิตร.....	86
ค.4	ปริมาตรส่วนย่อยของเกลือที่ความเข้มข้นของสารละลายต่าง ๆ กัน.....	87
ค.5	ค่าทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่ถูกกระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้น 0.1 สมมูลต่อลิตร.....	88
ค.6	ค่าทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่ถูกกระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้น 1.0 สมมูลต่อลิตร.....	89

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของสารละลายทั้งสองของแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน, กระบวนการการส่งผ่านและปรากฏการณ์การส่งผ่าน.....	2
2.1	แผ่นเยื่อชนิดต่าง ๆ และแสดงสมบัติการส่งผ่าน.....	10
2.2	การส่งผ่านอิออนของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ในระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกและระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนลบ.....	11
2.3	การส่งผ่านความร้อน, มวลและประจุจากระบบ 1 ไปยังระบบ 2 ...	15
2.4	การไหลของความร้อน, มวลและประจุอย่างต่อเนื่อง.....	17
2.5	แผนภาพของเซลล์สำหรับการวัดสตรีมมิงโปเทนเชียล.....	21
3.1	แผนภาพอุปกรณ์และเครื่องมือในการทดลองสตรีมมิงโปเทนเชียล.....	29
3.2	เซลล์ที่ประกอบเรียบร้อยแล้ว.....	30
3.3	แผนภาพของอุปกรณ์จ่ายความดัน.....	31
3.4	ภาคตัดขวางของตัวถังโลหะ.....	32
3.5	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ประกอบขึ้นเพื่อการทดลองสตรีมมิงโปเทนเชียล..	33
3.6	แผนภาพและขั้วไฟฟ้าเงิน-เงินคลอไรด์.....	35
3.7	แผนภาพการชุบเงิน-เงินคลอไรด์.....	36
3.8	วงจรอย่างง่ายของการใช้ดิฟเฟอเรนเชียลโวลต์มิเตอร์.....	39
3.9	กราฟระหว่างความต้านทานไฟฟ้าของเซลล์กับตัวคูณความต่างศักย์ไฟฟ้า..	42
4.1	การเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา.....	44
4.2	กราฟระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับรากที่สองของเวลา.....	45
4.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสตรีมมิงโปเทนเชียลกับความแตกต่างความดัน.....	46

หน้า

4.4 กราฟระหว่างสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อความแตกต่างความดันกับความเข้มข้นของสารละลายลิเทียมคลอไรด์..... 48

4.5 กราฟระหว่างสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อความแตกต่างความดันกับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์..... 49

4.6 กราฟระหว่างสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อความแตกต่างความดันกับความเข้มข้นของสารละลายโปตัสเซียมคลอไรด์..... 50

4.7 กราฟระหว่างสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อความแตกต่างความดันกับความเข้มข้นของสารละลายมักเนเซียมคลอไรด์..... 51

4.8 กราฟระหว่างสตรีมมิงโปเทนเชียลต่อความแตกต่างความดันกับความเข้มข้นของสารละลายแบเรียมคลอไรด์..... 52

4.9 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายลิเทียมคลอไรด์..... 54

4.10 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์..... 55

4.11 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายโปตัสเซียมคลอไรด์..... 56

4.12 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายมักเนเซียมคลอไรด์..... 57

4.13 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายแบเรียมคลอไรด์..... 58

5.1 ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวก CR 61 AZL 389 ในสารละลาย $MgCl_2$ ความเข้มข้น 0.1 สมมูลต่อลิตร..... 60

หน้า

5.2 ความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลาของระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวก CR 61 AZL 386 ในสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 0.01 สมมูลต่อลิตร เมื่อขั้วไฟฟ้าชำรุด..... 61

5.3 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ จากที่คำนวณได้และของ Trivijitkasem..... 63

5.4 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายแบเรียมคลอไรด์ จากที่คำนวณได้และของ Trivijitkasem..... 64

5.5 อิเลกโตรออสโมซิสของสารละลายเกลือคลอไรด์ครอบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนโพลีสไตรีนซัลโฟเนตแบบคัลลอยด์ที่มีความพรุนต่าง ๆ กัน..... 65

5.6 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ในระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่ถูกกระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้นต่าง ๆ กัน..... 67

5.7 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายมักเนเซียมคลอไรด์ในระบบแผ่นแลกเปลี่ยนอิออนบวกที่ถูกกระตุ้นด้วยสารละลายความเข้มข้นต่าง ๆ กัน.....68

5.8 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลาย LiCl, NaCl, และ KCl..... 71

5.9 กราฟระหว่างทรานสปอร์ตนัมเบอร์ของน้ำกับความเข้มข้นของสารละลาย $MgCl_2$ และ $BaCl_2$..... 72

5.10 การบวมของแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน.....73

ก.1 แบบเซลล์ที่บรรจุสารละลาย.....80

ก.2 แบบตัวยึดอิเลกโตรด.....81