

**บทนำ**  
**INTRODUCTION**

# บทที่ 1

## บทนำ

### (Introduction)

ปฏิบัติการวิชาเคมีวิเคราะห์ 2 (CH 334) เป็นการปฏิบัติการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณเชิงไฟฟ้า (electroanalytical method) และวิธีการแยกสารทางเคมี (Chemical Separation method) ซึ่งแต่ละวิธีมีเทคนิค (technique) และวิธีการวิเคราะห์อีกหลาย ๆ แบบ ดังนี้

## การวิเคราะห์หาปริมาณเชิงไฟฟ้า

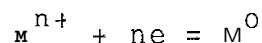
คือวิธีการวิเคราะห์โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electroanalytical method) ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารละลายจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลายเซลล์ไฟฟ้าที่เป็นชนิดกัลวานิกเซลล์ (Galvanic cell) สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารเคมีที่เราสนใจ (electroactive species) ได้โดยวิธีการที่เรียกว่าวิธีโพเทนทิโอเมตริก (Potentiometric method) สำหรับเซลล์ไฟฟ้าชนิดที่เป็นอิเล็กโทรไลติกเซลล์ (electrolytic cell) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีการที่เรียกว่าอิเล็กโตรกราวิเมตริก (Electrogravimetric method) วิธีคอนดักโตเมตริกไทเตรชัน (Conductometric titration) วิธีวัดปริมาณไฟฟ้าที่เรียกว่าวิธีคูลอมบ์เมตริก (coulometric method) และโวลแทมเมตรี (Voltammetry) ซึ่งประกอบด้วยวิธีการที่เรียกว่าโพลารอกราฟี (Polarography) แอมเปอร์โอมเมตริกไทเตรชัน (Amperometric titration) และแอนโนดิกสตรipping (Anodic Stripping)

1. โพเทนทิโอเมตริกไทเตรชัน (Potentiometric Titration) เป็นวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ประกอบด้วยสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการเลือกใช้ขั้ว (electrode) ที่เหมาะสมระหว่างขั้วชี้บอก (indicator electrode) คู่กับขั้วอ้างอิง (reference electrode) ตรงช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูล (equivalence point) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมไทเตรนต์ (titrant) ลงไปปริมาณเล็กน้อย

2. คอนดักโตเมตริกไทเตรชัน (Conductometric titration) การที่เกิดกระแส

ไฟฟ้าภายในสารละลายได้นั้น เนื่องจากมีการเคลื่อนที่ของไอออน (migration of ion) ไอออนที่มีประจุบวกเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด (cathode) และไอออนที่มีประจุลบเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอนโนด (anode) ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารละลายและความเข้มข้นของสารละลายอีกด้วย

3. **วิธีอิเล็กโตรกราวิเมตริก (Electrogravimetric method)** เป็นวิธีที่ให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปทำให้ไอออนของโลหะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน กลายเป็นโลหะหรือโลหะออกไซด์เข้าไปเกาะที่ขั้วแคโทดเช่น



โลหะ  $M^0$  จะเข้าไปเกาะที่ขั้วแคโทด เมื่อทราบน้ำหนักของขั้วโดยการชั่งน้ำหนักที่แน่นอน ก่อนที่จะนำมาใช้และน้ำหนักของขั้วที่มีโลหะ  $M^0$  เกาะอยู่ เมื่อทราบผลต่างของน้ำหนักก็สามารถหาปริมาณของโลหะ  $M^0$  ได้

4. **วิธีวัดปริมาณไฟฟ้าคูลอมบ์เมตริก (Coulometric method)** ตามกฎของฟาราเดย์ ที่กล่าวว่า ปริมาณของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทำอิเล็กโตรลิซิส (electrolysis) จะสัมพันธ์กับปริมาณของสารที่ถูกทำให้เกิดอิเล็กโตรลิซิส กล่าวคือปริมาณไฟฟ้าจำนวน 1 ฟาราเดย์ (96,500 คูลอมบ์) จะทำให้สารเกิดอิเล็กโตรลิซิสได้ 1 กรัมสมมูล เมื่อสามารถวัดปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านลงไปในเซลล์ และทำให้เกิดอิเล็กโตรลิซิสได้สมบูรณ์อย่างถูกต้อง ก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่มีอยู่ในสารละลายที่ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้านั้น

5. **โวลแทมเมตรี (Voltammetry)** เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าวิธีหนึ่งใช้หลักการวัดกระแสไฟฟ้าขณะที่เปลี่ยนความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสองของเซลล์ที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์นั้น ถ้าเป็นการศึกษาถึงค่ากระแสไฟฟ้า เมื่อเปลี่ยนความต่างศักย์ระหว่างขั้วอ้างอิงของขั้วคาโลเมล (Calomel Electrode) กับขั้วปรอทหยด (Dropping Mercury Electrode) ซึ่งเป็นขั้วที่สามารถทำให้เกิดการโพลาริซ (Polarize) ได้ดี จะเรียกวินี้ว่าโพลารอกราฟี (Polarography) และถ้านำเทคนิคและวิธีการของโพลารอกราฟีมาวัดค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกติเตอรท ในขณะที่ให้ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง จะเรียกวินี้ว่าแอมเปอร์โรเมตริกไทเทรชัน (Amperometric titration) นอกจากนี้ยังสามารถใช้เทคนิคของการวิเคราะห์ที่เรียกว่า แอนโนดิกสตรipping (Anodic Stripping) ได้อีกด้วย

## วิธีการแยกสารทางเคมี (Chemical Separation Method)

เนื่องจากการวิเคราะห์หาปริมาณสารที่สนใจในสารตัวอย่างที่ไม่บริสุทธิ์ มักจะมีสิ่งรบกวน (interference) ในการวิเคราะห์ปะปนด้วยเสมอ ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยตรงได้ จึงจำเป็นต้องศึกษาถึงวิธีการแยกเอาสารที่สนใจออกมาทำการวิเคราะห์หลักการแยกสารโดยทั่วไปคือการให้สารที่สนใจกระจาย (distribution) ระหว่าง component 2 component ที่ไม่อยู่ในเฟส (phase) เดียวกัน สารที่สนใจสามารถกระจายมาอยู่ใน component หนึ่งมากกว่าอีก component หนึ่ง จึงทำให้สามารถแยกสารออกมาได้ การแยกสารจะสามารถทำได้สมบูรณ์หรือไม่ขึ้นอยู่กับค่าสมดุลของขบวนการแยก การแยกสารที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์นั้น จำเป็นต้องพยายามทำให้การแยกสารนั้น มีสิ่งรบกวนให้น้อยที่สุดที่ยอมรับได้ ในวิธีการวิเคราะห์มีแฟกเตอร์ (factor) อยู่ 2 แฟกเตอร์ ที่ต้องนำมาพิจารณาในการแยกสารคือ ความสมบูรณ์ของการแยกสาร และองค์ของการแยก ทั้งสองแฟกเตอร์นี้สามารถแสดงได้ในเทอมของอัตราส่วนของการแยก (Q) เช่น

ถ้า X คือจำนวนสารที่วิเคราะห์ ได้จากสารที่เริ่มต้น

และ  $X_0$  คือจำนวนสารที่มีอยู่จริงในสารตัวอย่าง x

$$\text{ดังนั้น } Q_x = \frac{x}{x_0} \quad \dots\dots 1.1$$

อัตราส่วนของการแยก (Q) แบบนี้ก็จะเกิดขึ้นกับสารมลทิน (impurity) ที่มีอยู่ด้วยสมมติมลทินนั้นคือ Y

$$\dots Q_y = \frac{Y}{Y_0} \quad \dots\dots 1.2$$

โดยปกติการแยกสารจะเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ คือ X ที่ได้จะน้อยกว่าที่มีอยู่จริงในการทดลองถ้า X หรือ Y ที่แยกได้มาทำการวัดค่าโดยค่าที่วัดได้ (observed variables) กำหนดให้เท่ากับ M (M แทนค่าที่วัดได้เช่น มวล, ปริมาตร แอมชอบแมนซ์ (absorbance) กระแสไฟฟ้า เป็นต้น)

$$M_x = K_x \cdot X \quad \dots\dots 1.3$$

$$M_y = K_y \cdot Y \quad \dots\dots 1.4$$

ค่า  $k_x$  และ  $k_y$  คือค่าคงที่ที่คูณกับปริมาณของ X และ Y แล้วมีค่าเท่ากับค่าที่วัดได้ ถ้าในสารละลายมีทั้ง X และ Y ปนอยู่ด้วยกัน เราจะได้ว่า

$$M = M_x + M_y \quad \dots\dots 1.5$$

สมมติให้  $M_o$  คือค่าที่วัดได้จากสารที่สนใจ X โดยที่ไม่มีมลทิน Y ปนอยู่ด้วยเลย

$$\therefore M_o = k_x X_o \quad \dots\dots 1.6$$

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการแยก} = \frac{(M - M_o)}{M_o} \quad \dots\dots 1.7$$

แทนค่าสมการ 1.3 1.4 1.5 และ 1.6 ลงใน 1.7

$$\begin{aligned} \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} &= \frac{k_x X + k_y Y - k_x X_o}{k_x X_o} \\ &= \frac{k_x Q_x X_o + k_y Q_y Y_o - k_x X_o}{k_x X_o} \\ &= (Q_x - 1) + \frac{k_y Y_o}{k_x X_o} \cdot Q_y \quad \dots\dots 1.8 \end{aligned}$$

ค่า  $(Q_x - 1)$  เทอมแรกในสมการ 1.8 แทนความผิดพลาดที่เกิดขึ้นระหว่างวิธีการแยก เช่น ในการแยกสามารถแยกได้ 99% ของ X

$$\text{แสดงว่า } \frac{X}{X_o} = Q_x = 0.99$$

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} = Q_x - 1 = 0.99 - 1 = -0.01 \text{ หรือ } 1\%$$

ค่า  $\frac{k_y Y_o}{k_x X_o} Q_y$  เทอมที่สองในสมการ 1.8 แสดงถึงความผิดพลาดในการแยกออกจาก X ได้ไม่หมด ค่าของความผิดพลาดนี้ไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่า  $Q_y$  เพียงอย่างเดียว ยังคงขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่าง  $Y_o$  ต่อ  $X_o$  ด้วย

ที่กล่าวมาข้างต้นนี้เป็นหลักการของวิธีการแยกสารทั่ว ๆ ไป ซึ่งเราสามารถจัดแบ่งวิธีการแยกออกไปได้อีกหลายวิธีตามเทคนิคที่ใช้ในการทดลองปฏิบัติการกระบวนวิชานี้ คือ

### 1. การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by precipitation)

การตกตะกอนเป็นวิธีการแยกสารที่สนใจอยู่เป็นสารละลายให้มาอยู่ในสถานะที่เป็นของแข็ง คือการกระจายของไอออนที่สนใจในเฟสของแข็งกับเฟสของเหลว การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์หรือไม่ขึ้นอยู่กับค่าผลคูณของการละลาย (solubility product constant) วิธีการตกตะกอนและอิทธิพลของสิ่งต่าง ๆ ที่มีต่อการละลายของตะกอน นักศึกษาสามารถหารายละเอียดเพิ่มเติมได้จากกระบวนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 (CH 233)

### 2. การแยกโดยการทำอิเล็กโทรลิซิส (Separation by electrolysis)

ธาตุแต่ละตัวจะมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction potential) แตกต่างกัน ไอออนตัวใดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี ก็สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ดี ทำให้เกิดโลหะอิสระ (free metal) ที่สามารถไปเกาะที่ขั้วแคโทดได้ ดังนั้นถ้าสามารถควบคุมศักย์ไฟฟ้าพอเหมาะที่จะเกิดรีดักชันไอออนที่สนใจ จะทำให้สามารถแยกเอาไอออนที่สนใจนั้นออกมาได้

### 3. การแยกโดยการสกัด (Separation by Extraction)

ใช้หลักที่ว่าสารแต่ละตัวสามารถละลายในตัวทำละลายที่ต่างชนิดกันได้ไม่เท่ากัน ดังนั้นถ้ามีตัวทำละลาย 2 ชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (immiscible solvent) อยู่ด้วยกัน โดยมีตัวถูกละลายปนอยู่ด้วย ตัวถูกละลายจะกระจายระหว่างตัวทำละลายทั้งสองจนถึงสมดุล ค่าคงที่ของสมดุล คือ distribution coefficient (K) หรือ Partition coefficient

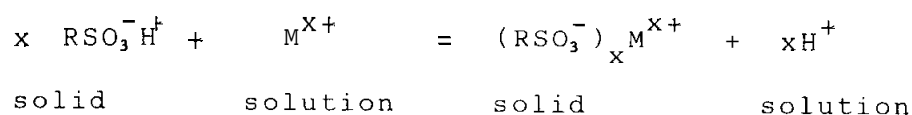
$$K = \frac{A_{org}}{A_{aq}} \dots\dots (1.9)$$

### 4. การแยกโดยวิธีกลั่น (Separation by distillation)

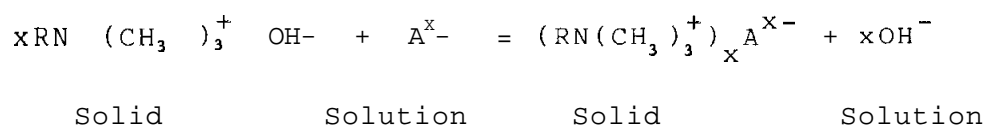
การกลั่นเป็นการแยกเอาส่วนประกอบหนึ่งของสารผสมที่เป็นของเหลวหรือของแข็งให้อยู่ในเฟสที่เป็นไอ ถ้าค่า partition coefficient มีค่าสูงมาก การแยกโดยการกลั่นสามารถทำได้ง่ายมาก เช่นถ้ามี  $NH_4^+$  สามารถแยกออกมาได้ง่ายมาก โดยการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของไอของ  $NH_3$  โดยการเติมเบส ถ้าค่า partition coefficient มีค่าต่ำ ต้องทำการกลั่นชนิดที่เรียกว่า fractional distillation ซึ่งวิธีการนี้ใช้กันมากในการแยกสารอินทรีย์

5. การแยกโดยวิธีโครมาโตกราฟี (Chromatographic separations) การแยกโดยวิธีนี้ ยังคงใช้หลักการเดิมคือเป็นการศึกษาการกระจายของสารที่สนใจระหว่างเฟส 2 เฟส เฟสหนึ่งเป็นของแข็งอยู่กับที่ เรียกว่า Stationary phase อีกเฟสหนึ่งเป็นของเหลว หรือก๊าซ เรียกว่า mobile phase การเคลื่อนที่ของ mobile phase จะเป็นสาเหตุให้ส่วนประกอบต่าง ๆ (component) ในสารตัวอย่างเคลื่อนที่ได้แตกต่างกัน ดังนั้นถ้ามีสารหลายตัวผสมกันในสารตัวอย่างเราสามารถมองเห็นแถบสีของสารแต่ละตัวที่เคลื่อนที่ได้ไม่เท่ากันบน Stationary phase แสดงว่าเราสามารถแยกสารในสารตัวอย่างออกจากกันได้

6. การแยกโดยใช้การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange chromatography) วิธีการของ ion exchange chromatography เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุเหมือนกันระหว่างไอออนที่มีอยู่ในสารละลายกับไอออนในของแข็งที่ไม่ละลายที่เรียกว่าเรซิน (resin) เรซินที่นำมาใช้มีทั้งที่เป็นสารจากธรรมชาติกับที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น สำหรับเรซินที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงและเป็นโพลีเมอร์ สำหรับเรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุบวกเรียกว่า cation exchange resin cation exchange resin ถ้าเป็นกรดแก่จะอยู่ในรูปของ Sulfonic acid ( $\text{RSO}_3^-\text{H}^+$ ) ถ้าเป็นกรดอ่อนจะอยู่ในรูปของ carboxylic acid ( $\text{RCOOH}$ )



เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุลบ เรียกว่า anion exchange resin ซึ่งอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยน ดังนี้



สำหรับทฤษฎีและรายละเอียดของวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณเชิงไฟฟ้ากับวิธีการแยกสารทางเคมีที่ได้กล่าวมาอย่างย่อ ๆ ข้างต้นนั้น นักศึกษาจะได้เรียนรู้อย่างละเอียดในภาคบรรยายของกระบวนวิชาเคมีวิเคราะห์ 2 (CH 334) ต่อไป ดังนั้นเนื้อหาในหนังสือเล่มนี้ ผู้เขียนจะเขียนเฉพาะหลักการอย่างเข้าใจง่าย ๆ และวิธีปฏิบัติการทดลองของแต่ละเทคนิคที่นักศึกษาจะได้ทำการทดลองภายในห้องปฏิบัติเท่านั้น การทดลองทั้งหมดที่นำมาเรียบเรียงไว้ในหนังสือปฏิบัติการนี้

มีมากเกินไปที่นักศึกษาจะใช้เวลาทำปฏิบัติการทดลองได้ครบหมดทุกเรื่อง ซึ่งในภาคเรียนแต่ละภาคสามารถทำการทดลองได้ประมาณ 8-9 เรื่อง ดังนั้นในแต่ละภาคเรียนอาจารย์ผู้ควบคุมปฏิบัติการจะเป็นผู้กำหนดการทดลองให้นักศึกษาได้ปฏิบัติการทดลองแต่ละการทดลองในภาคเรียนที่นักศึกษาได้ลงทะเบียนเรียนกระบวนวิชาเคมีวิเคราะห์ 2 (CH 334)