

**การสกัดด้วยตัวทำละลาย
solvent Extraction**

บทที่ 11

การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)

หลักการ (Principle)

วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเทคนิคในการแยกสารเคมีวิธีหนึ่งโดยอาศัยหลักการกระจายของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิดที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันมีลักษณะแบ่งแยกกันอย่างเห็นได้ชัด เช่นน้ำกับคาร์บอนเตตระคลอไรด์ หรือน้ำกับเบนซีน เป็นต้น เมื่อตัวถูกละลายแพร่กระจายในตัวทำละลายทั้งสองจนถึงสมดุล อัตราส่วนของความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทั้งสองจะมีค่าคงที่

$$K_D = \frac{C_o}{C_w} \quad \dots \dots (11.1)$$

- K_D = เป็นค่าคงที่ที่เรียกว่า distribution coefficient
- C_o = คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายสารอินทรีย์
- C_w = คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายของน้ำ

ค่า distribution coefficient (K_D) บางครั้งเรียกว่า partition coefficient ให้สัญลักษณ์เป็น P ถ้าในระหว่างชั้นของตัวทำละลายทั้งสองมีอิมัลชันอยู่ด้วยและอิมัลชันนั้นสามารถทำปฏิกิริยากับตัวถูกละลายที่ต้องการสกัดจะมีผลทำให้อัตราส่วนของความเข้มข้นรวมทั้งหมดของตัวถูกละลายที่อยู่ในตัวทำละลายทั้งสองมีค่าไม่เท่ากับค่า K_D อัตราส่วนนี้จะมีชื่อเรียกใหม่ว่าอัตราส่วนของการกระจาย (distribution ratio, D) นั่นคือ

$$D = \frac{M_{t_o}}{M_{t_w}} \quad \dots \dots (11.2)$$

เมื่อ M_{t_o} คือความเข้มข้นรวมเป็นโมลาร์ของทุก species ที่มีอิมัลชันที่ต้องการสกัดอยู่ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์

M_{tw} คือความเข้มข้นรวมเป็นโมลาร์ของทุก species ที่มีไอออนที่ต้องการสกัดอยู่ด้วยใน
 ชั้นของตัวทำละลายน้ำ

ค่า K_D จะมีค่าเท่ากับ D เมื่อการสกัดไม่มีปฏิกิริยาอื่นเข้ามารบกวนมีเฉพาะไอออนที่ต้อง
 การวิเคราะห์เกิดการกระจายระหว่างตัวทำละลายทั้งสองเท่านั้น

ประสิทธิภาพของการสกัด (Efficiency of extraction)

สิ่งที่น่าสนใจในการทำการสกัดคือประสิทธิภาพของการสกัด การสกัดที่ดีควรมีเปอร์
 เซนต์ของการสกัดสูง ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

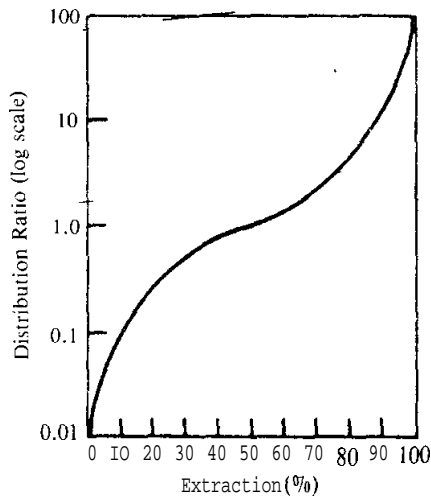
$$\% E = \frac{100 D}{D + V_w/V_o} \quad \dots \dots (11.3)$$

หรือ

$$= \frac{100 D V_o}{D V_o + V_w} \quad \dots \dots (11.4)$$

เมื่อ V_w และ V_o คือปริมาตรของตัวทำละลายของสารอินทรีย์กับของน้ำตามลำดับ

ประสิทธิภาพของการแยก หรือเปอร์เซ็นต์การสกัด (% E) ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ
 การกระจาย (D) ถ้าอัตราส่วนของการกระจายมีค่าน้อยประสิทธิภาพของการสกัดก็มีค่า
 น้อย ถ้าประสิทธิภาพของการสกัดมีค่าเข้าใกล้ 100% แสดงว่าค่าอัตราส่วนของการกระจายมีค่า
 เข้าใกล้อินฟินิตี้ (∞) ดังแสดงในรูปที่ 11.1



รูปที่ 11.1 แสดงประสิทธิภาพของการสกัดซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการกระจาย

จำนวนของตัวถูกละลายที่ไม่ถูกสกัดสามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนของการกระจาย
ดังนี้

$$D = \frac{(w - w_1) / V_o}{w_1 / V_w} = \frac{(w - w_1) V_w}{w_1 V_o} \dots \dots (11.5)$$

w คือจำนวนของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น

w₁ คือจำนวนของตัวถูกละลายที่ไม่ถูกสกัดเมื่อถึงสมดุล

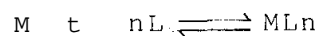
ถ้าทำการสกัดทั้งหมด n ครั้ง โดยแต่ละครั้งใช้ปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์ (V_o) เท่ากัน เราสามารถคำนวณหาปริมาณของตัวถูกละลายที่ไม่ถูกสกัดเมื่อทำการสกัด n ครั้ง (w_n) ได้ดังนี้

$$w_n = \frac{w (V_w)^n}{DV_o + V_w} \dots \dots (11.6)$$

วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถใช้กับการแยกไอออนของโลหะได้ดี เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าสารประกอบของโลหะเมื่ออยู่ในสารละลายจะแตกตัวเป็นไอออนเกิดเป็นโพลาร์ไอออนซึ่งสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายน้ำตามหลักที่ว่า “like dissolve like” ดังนั้นถ้าใช้สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิด chelate complex กับไอออนของโลหะได้สารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุ (non polar) ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถละลายได้ในชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์จึงเป็นการแยกเอาไอออนของโลหะออกจากชั้นของตัวทำละลายนั้น ขบวนการที่เกิดขึ้นในการสกัดแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน กล่าวคือ

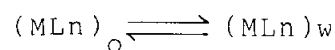
1. เกิดสารประกอบที่สามารถกระจายได้

ขั้นตอนนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะกับ complexing agent ซึ่งทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุและสามารถถูกสกัดได้



2. เกิดการกระจายระหว่างตัวทำละลายทั้งสองที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

หลังจากที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุในชั้นของน้ำแล้ว สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะกระจายไปยังชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์จนกระทั่งถึงสมดุล



3. เกิดปฏิกิริยาในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์

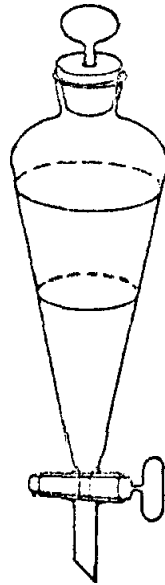
เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนกระจายมายังชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์อาจเกิดปฏิกิริยากับไอออนอื่น ๆ ที่มีอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ ซึ่งจะมีผลทำให้ค่า D ไม่เท่ากับค่า K_D

เทคนิคของการสกัด

เทคนิคของการสกัดสามารถทำได้ 3 วิธีขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการกระจายของตัวถูกละลายดังนี้

1. **Batch extractions** วิธีการสกัดแบบนี้เป็นแบบที่ง่ายและธรรมดาที่สุด ทำได้โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์ลงในสารละลายที่ต้องการสกัดที่บรรจุอยู่ในกรวยแยก (seperatory funnel)

ดังแสดงในรูปที่ 11.2 หลังจากเขย่าเป็นเวลานานพอแล้วปล่อยให้ตัวทำละลายทั้งสองแยกชั้นออกจากกัน โดยปกติตัวทำละลายอินทรีย์จะอยู่ชั้นล่างไฮดรอลิกละลายชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ออกทางจุกปิดเปิด ถ้าการสกัดไม่สามารถแยกเอาอีออนของโลหะออกได้หมดก็สามารถทำการสกัดซ้ำใหม่ได้อีกโดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์ลงในกรวยแยกแล้วเขย่าทำการทดลองเช่นเดียวกันนี้อีกหลาย ๆ ครั้ง

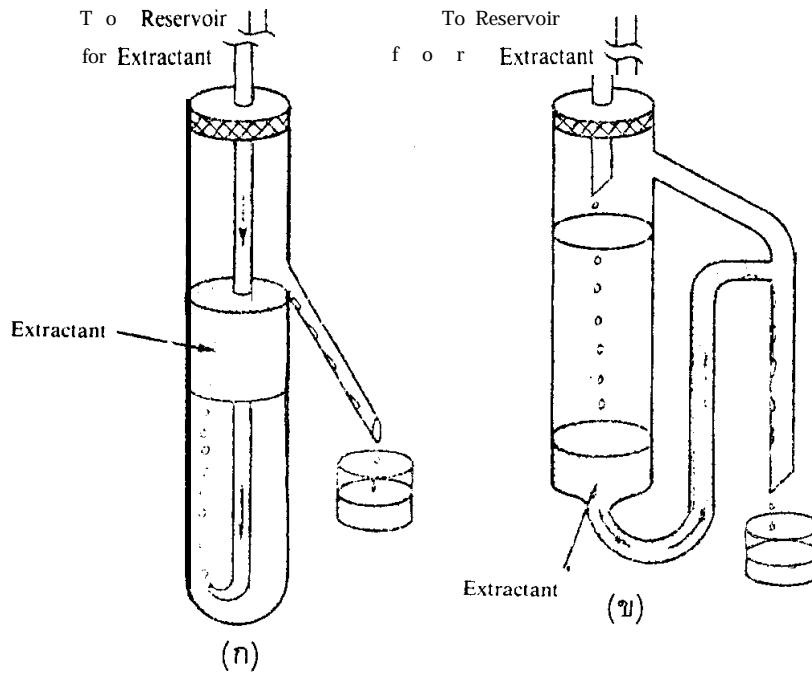


รูปที่ 11.2 กรวยแยก

วิธีการนี้เหมาะสมสำหรับการสกัดสารที่มีอัตราส่วนของการกระจายสูงทำการสกัดเพียงครั้งหรือสองครั้งก็สามารถแยกอีออนที่สนใจได้เกือบหมด

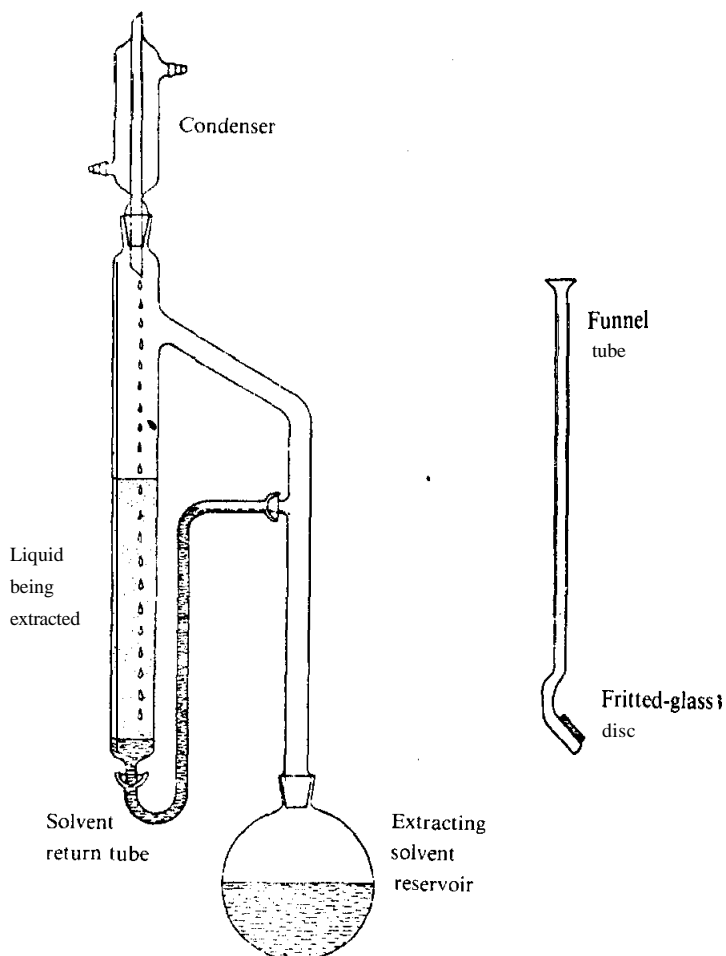
2. Continuous extraction ถ้าในการสกัดมีความจำเป็นต้องทำ batch extraction หลาย ๆ ครั้ง เพื่อแยกอีออนที่สนใจออกมาให้ได้มากที่สุดควรทำการสกัดด้วยวิธีที่เรียกว่าการสกัดอย่างต่อเนื่อง (continuous extraction) ซึ่งจะให้ผลดีกว่า เครื่องมือที่ใช้ต้องสร้างขึ้นมา 2 แบบ คือ แบบที่หนึ่งสำหรับใช้กับตัวทำละลายอินทรีย์ที่เบากว่าน้ำ แบบที่สองใช้สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์ที่หนักกว่าน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 11.3 เทคนิคของวิธีนี้คือการผ่านตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวสกัด (ตัวทำละลายอินทรีย์) ลงไปในสารละลายของน้ำที่ต้องการสกัดอย่างต่อเนื่อง เครื่องมือที่ใช้ควรออกแบบให้ขบวนการ

สกัดดำเนินต่อไปเองได้อย่างต่อเนื่องโดยไม่ต้องสนใจฝ้าดูและใช้ตัวทำละลายที่ใช้สกัดเพียงเล็กน้อยก็เพียงพอ วิธีการที่จะทำให้ใช้ตัวทำละลายที่ใช้สกัดจำนวนน้อยได้นั้นต้องมีหน่วยสำหรับทำให้ตัวทำละลายที่ใช้แล้วบริสุทธิ์แล้วนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง ตัวอย่างการสร้างเครื่องมือเพื่อทำการสกัดอย่างต่อเนื่อง แสดงไว้ในรูปที่ 11.4



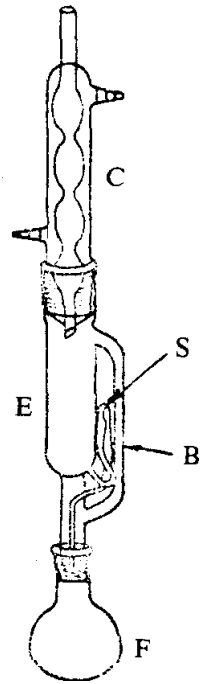
รูปที่ 11.3 เครื่องมือการสกัดอย่างต่อเนื่อง

- ก) ใช้สำหรับตัวสกัดที่เบากว่าน้ำ
- ข) ใช้สำหรับตัวสกัดที่หนักกว่าน้ำ



รูปที่ 11.4 แสดงการทดลองทำการสกัดอย่างต่อเนื่องโดยใช้ตัวสกัดเพียงเล็กน้อยและไม่ต้องเผ้าดู

จากวิธีการสกัดอย่างต่อเนื่องโดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดที่กล่าวมาสามารถนำมาประยุกต์ ใช้กับการสกัดสารออกจากของแข็งโดยใช้ตัวสกัดที่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่สามารถละลายสารที่สนใจให้แยกออกจากของแข็งนั้นซึ่งเป็นเทคนิคของการสกัดที่เรียกว่า Solid liquid extraction เครื่องมือที่ใช้ได้ถูกดัดแปลงมาให้เหมาะสมกับการใช้งานและมีชื่อเรียกเฉพาะว่าเครื่องสกัดชอกเลต (Soxhlet extractor) ดังแสดงในรูปที่ 11.5

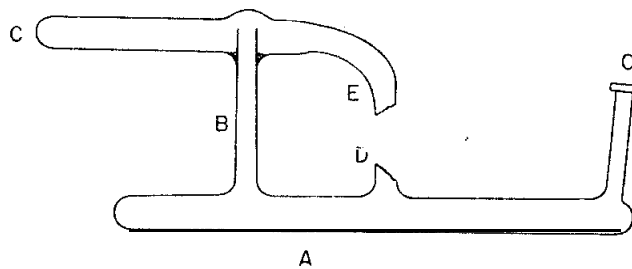
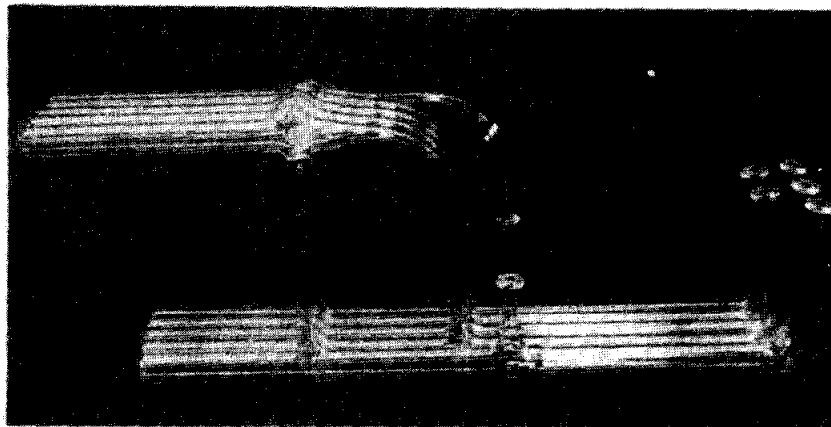


- C = Condenser
- E = extractor
- S = Siphon
- B = boiling vapors
- F = Flask

รูปที่ 11.5 เครื่องสกัดชอกเลต (Soxhlet extractor)

ของแข็งที่ต้องการสกัดจะถูกบรรจุอยู่ในหลอดแก้ว E ตัวสกัดจะเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่ระเหยได้บรรจุอยู่ในขวดก้นกลม F โดยการให้ความร้อนแก่ตัวสกัด ตัวสกัดจะระเหยกลายเป็นไอผ่านหลอดแก้ว B ไปยังคอนเดนเซอร์ C เมื่อตัวสกัดถูกคอนเดนซ์ให้กลายเป็นของเหลวจะไหลตกลงมาบนของแข็งที่ต้องการสกัดที่บรรจุอยู่ใน E เมื่อตัวทำละลายถูกสะสมในหลอดแก้ว E มากเพียงพอมันจะเกิดกาลักน้ำดูดของเหลวให้ไหลกลับมายังขวด F ทางหลอดแก้ว S สารที่ถูกสกัดจะออกมาพร้อมกับตัวสกัดเมื่อเกิดกาลักน้ำมาอยู่ในขวด F ส่วนตัวสกัดสามารถถูกทำให้กลายเป็นไอแล้วคอนเดนซ์มาใช้ใหม่ได้อีกอย่างต่อเนื่อง การสกัดด้วยเครื่องมือชอกเลตสามารถติดตั้งให้ทำงานได้ตลอดเวลาเป็นเวลานาน ๆ โดยไม่ต้องเฝ้าดูทำให้ประหยัดเวลาสำหรับผู้ทำการวิเคราะห์ได้อย่างดี

3. **Counter Current Extraction** ในการสกัดตัวถูกละลายออกจากสารละลายผสม ถ้าสารที่มีอยู่ในสารละลายมีค่าอัตราส่วนของการแพร่กระจายใกล้เคียงกัน การแยกโดยวิธีธรรมดา จะทำให้แยกสารที่ต้องการได้ไม่บริสุทธิ์ วิธีการแยกสารออกจากสารละลายผสมให้ได้บริสุทธิ์ ต้องใช้วิธีการที่เรียกว่า **Counter current extraction** เครื่องมือที่ใช้คือ Craig apparatus หลาย ๆ อัน แล้วแต่ว่าการสกัดนั้นต้องการทำทั้งหมดกี่ครั้ง ในแต่ละหลอด Craig ให้เติมตัวทำละลาย 1 ที่บริสุทธิ์ไว้ทุกหลอดให้มีปริมาตรเท่ากันยกเว้นหลอดแรก เฉพาะหลอดแรกให้ใส่สารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ที่ละลายในตัวทำละลาย 1 ตัวทำละลาย 2 ต้องเบากว่าตัวละลาย 1 และไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน เติมตัวทำละลาย 2 ลงในหลอดแรกแล้วเขย่า เมื่อตั้งทิ้งไว้ในตัวทำละลายทั้งสองแยกชั้นกัน ให้ผ่านตัวทำละลาย 2 จากหลอดแรกไปยังหลอดที่ 2 หลังจากนั้นให้เติมตัวทำละลาย 2 ลงในหลอดแรกอีกเขย่าแล้วตั้งให้แยกชั้นออกจากกันให้ผ่านตัวทำละลาย 2 ในหลอดที่ 2 ไปยังหลอดที่ 3 และผ่านตัวทำละลาย 2 จากหลอดที่ 1 ไปยังหลอดที่ 2 ทำแบบนี้ไปเรื่อย ๆ ด้วยวิธีการนี้จะสามารถแยกสารสองชนิดที่มีค่าอัตราส่วนของการกระจาย (D) ใกล้เคียงกันออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ เพราะสารละลายที่มีค่าอัตราส่วนของการกระจายสูงกว่าจะกระจายไปในหลอด Craig อันดับต่าง ๆ ได้เร็วกว่านั่นเอง



รูปที่ 1 1. 6 Craig extraction apparatus

การทดลองที่ 11.1

การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก (Fe^{3+}) โดยการสกัดด้วย 8-hydroxyquinoline

จุดประสงค์ของการทดลอง

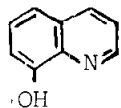
1. เพื่อศึกษาเทคนิคและวิธีการแยกสารโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย
2. วิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก (Fe^{3+}) โดยการสกัด

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

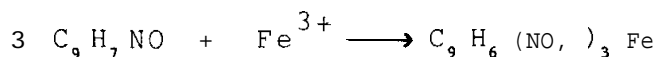
สารละลายของเหล็ก Fe^{3+} ในน้ำสามารถถูกสกัดด้วยสารละลาย 8-hydroxyquinoline (oxine) ในคลอโรฟอร์มในสารละลายที่มี pH ระหว่าง 2 - 10 สารละลายที่มี pH ในช่วง 2-2.5 อีออนของโลหะ นิกเกิล, โคบอลต์, ซีลีเนียม (III) และอลูมิเนียม จะไม่รบกวนในวิธีการสกัด

เมื่อนำสารละลายของ Fe(III) ในน้ำผสมกับสารละลาย oxine 1% ในคลอโรฟอร์มแล้วเขย่า เมื่อตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้นจากกันจะพบว่าชั้นของคลอโรฟอร์มเป็นสีเขียวแกมเหลืองของ Ferric oxinate ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ เหล็ก (III) - ออกซีน ละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม ดังนั้นเหล็ก (III) จึงถูกสกัดออกจากชั้นน้ำได้

ออกซีนมีสูตรโครงสร้างเป็น
ขาว ทำปฏิกิริยากับเหล็กได้ดี



ไม่ละลายน้ำมีลักษณะเป็นผลึกสี



ออกซีน ละลายในน้ำ ละลายในคลอโรฟอร์ม

สารประกอบเชิงซ้อนเหล็ก - ออกซีน เป็นสารที่สามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 470 nm (สีเขียวแกมเหลือง) ดังนั้นจึงสามารถวัดหาปริมาณของเหล็กที่สกัดได้โดยวิธีทางสเปกโตรโฟโตเมตรี (Spectrophotometry)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือสเปกโตรนิค 20 1 ชุด
- พี - เอช มิเตอร์ 1 ชุด
- กรวยแยกขนาด 150 มล. 5 ใบ
- ขวดที่มีฝาปิดขนาด 150 มล. 5 ใบ
- บีกเกอร์ขนาด 50 มล. 5 ใบ
- ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มล. 5 ใบ
- ปิเปต ขนาด 10 มล. 1 อัน
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- 1% 8 - hydroxyquinoline ชนิด AR grade ละลายในคลอโรฟอร์ม 100 มล.
- สารละลายตัวอย่างเหล็ก Fe^{3+} (ใช้ AR. hydrated ferric ammonium sulphate) หนัก 0.0226 กรัม เตรียมเป็นสารละลาย 1 ลิตร (สารละลายนี้เข้มข้นประมาณ 2 ppm)
- สารละลายตัวอย่างเหล็ก Fe^{3+} ผสม Al^{3+} และ Ni^{2+} ผสมอยู่ด้วยเข้มข้นประมาณ 2 ppm
- สารละลายมาตรฐานเหล็ก Fe^{3+} (stock solution) เข้มข้น 100 ppm
- กรดเกลือเข้มข้น 1.0 M และ 0.001 M

วิธีทดลอง

1. ทำกราฟมาตรฐาน (Standard Calibration curve)

- ปิเปตสารละลายมาตรฐานของเหล็กเข้มข้น 100 ppm (stock solution) ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. 5 ใบ ตามลำดับดังนี้ แล้วเจือจางสารละลายให้มีปริมาตรครบ 100 มล. ด้วยน้ำกลั่น

| ขวดที่ | ปริมาตรของ stock solution (มล. j | ความเข้มข้นเมื่อทำให้สาร ละลายเจือจาง (ppm) |
|--------|-------------------------------------|--|
| 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 2 |
| 3 | 3 | 3 |
| 4 | 4 | 4 |
| 5 | 5 | 5 |

ปิเปตสารละลายมาตรฐานเหล็กทั้ง 5 ขวดมาอย่างละ 25 มล. ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มล. ปรับ pH ของสารละลายในแต่ละบีกเกอร์ให้มี pH = 2.5 (ค่อย ๆ หยด 1.0 M HCl ลงไป) แล้ววัด pH ด้วย pH - meter

เทสารละลายในบีกเกอร์ลงในกรวยแยกใช้ 0.001 M HCl ชะล้างเนื้อสารที่ยังติดอยู่ในบีกเกอร์ใส่ลงในกรวยแยกให้หมด

ปิเปตสารละลาย 1% ออกขึ้น 10 มล. ใส่ในกรวยแยกแต่ละใบ เขย่า 15 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น จากนั้นไขเอาชั้นของคลอโรฟอร์มใส่ในขวดที่มีฝาปิด

นำชั้นคลอโรฟอร์มที่แยกได้ใส่ในเซลล์ที่ใช้สำหรับวัดการดูดกลืนแสง แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 470 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรนิค 20 โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็น blank solution

นำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานโดยเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) กับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเหล็ก

2. ใช้วิธีการเดียวกับข้อ 1 ทำการทดลองสารละลายตัวอย่างเหล็กเพียงอย่างเดียว (ควรทำการทดลองอย่างน้อย 2 ครั้ง)

3. ใช้วิธีการเดียวกับข้อ 1 ทำการทดลองสารละลายตัวอย่างเหล็กที่มีลูมิเนียม และนิเกิลปนอยู่ด้วย

ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการหาความเข้มข้น

1. จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานเหล็กได้ผลดังนี้

| ความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก (ppm) | Absorbance |
|-----------------------------------|------------|
| 1 | 0.14 |
| 2 | 0.26 |
| 3 | 0.40 |
| 4 | 0.56 |
| 5 | 0.68 |

2. วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างเหล็กเพียงอย่างเดียวได้ผลดังนี้

ครั้งที่ 1 วัดค่าการดูดกลืนแสง = 0.24

ครั้งที่ 2 วัดค่าการดูดกลืนแสง = 0.22

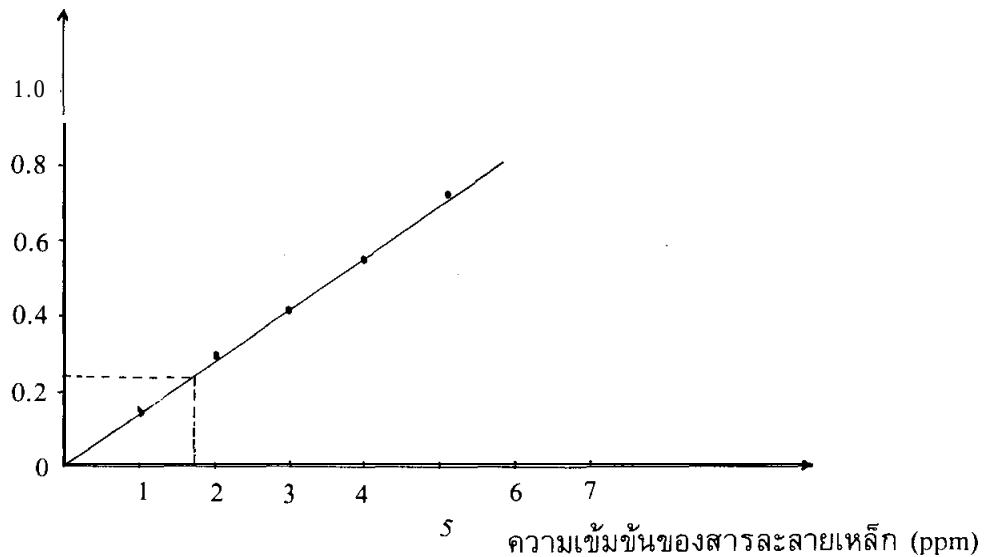
3. วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างเหล็กที่มีลูมิเนียมและนิกเกิลปนอยู่ด้วย
ได้ผลดังนี้

ครั้งที่ 1 วัดค่าการดูดกลืนแสง = 0.25

ครั้งที่ 2 วัดค่าการดูดกลืนแสง = 0.25

จากค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานนำมาสร้างกราฟมาตรฐานได้ดังนี้

Absorbance (A)



รูปกราฟมาตรฐานของสารละลายเหล็ก

ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างเหล็กสามารถหาได้จากการอ่านค่าจากกราฟมาตรฐาน ค่า A ที่วัดได้ 0.24 มีความเข้มข้นของเหล็กเท่ากับ 1.75 ppm ค่า A ที่วัดได้ 0.23 มีความเข้มข้นของเหล็กเท่ากับ 1.65 ppm

ความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายตัวอย่างเหล็ก = 1.70 ppm

ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างเหล็กที่มีลูมิเนียมและนิกเกิลปนอยู่ด้วยอ่านได้จากกราฟมาตรฐานดังนี้

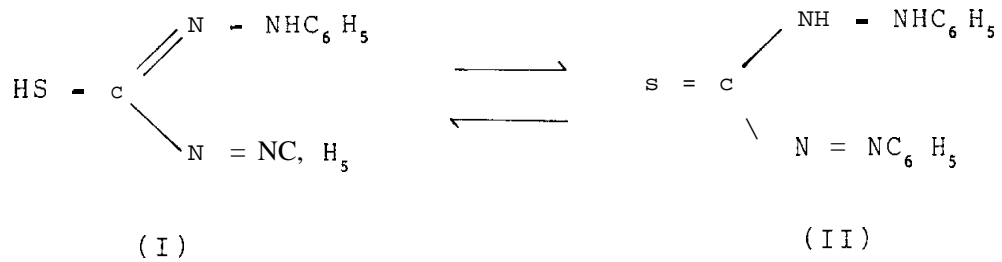
ค่า A ที่วัดได้ 0.25 มีความเข้มข้นของเหล็กเท่ากับ 1.80 ppm

การทดลองที่ 11.2

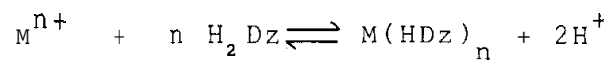
การหาปริมาณตะกั่วโดยใช้ไดไซโซน (Dithizone)

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

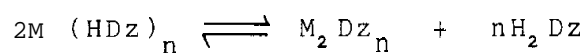
ไดฟีนิลไธโอคาร์บาโซน หรือไดไซโซน (Diphenylthiocarbazon หรือ dithizone) เมื่ออยู่ในสารละลายจะเป็นสารละลายผสมของไดไซโซน 2 แบบซึ่งเป็น tautomeric mixtures



ไดไซโซนมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนที่มี $\text{pK}_a = 4.7$ โลหะสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไดไซโซนได้โดยเกิดปฏิกิริยาดังนี้



โลหะบางตัวเช่น ทองแดง, เงิน, ทอง, พรอท, บิสมัท และฟัลเลเดียมสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนครั้งที่สองที่ pH สูง ๆ ได้



โดยปกติการวิเคราะห์จะใช้ประโยชน์จากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนครั้งแรกมากกว่า เพราะสารประกอบเชิงซ้อนครั้งที่ 2 มีความเสถียรและละลายได้น้อยกว่า

ไตรโซนเป็นของแข็งที่มีสีม่วงดำ ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม, คาร์บอนเตตระคลอไรด์ และสารละลายแอมโมเนียเจือจาง ไตรโซนเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้หลายตัวดังนั้นจึงสามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้อย่างดี การที่จะทำให้ไตรโซนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนใดไอออนหนึ่งของโลหะได้นั้นสามารถทำได้โดยการควบคุม pH หรือการเติม masking agent เช่นเดียวกับการติเตรตสารละลายไอออนโลหะด้วย EDTA ไตรโซนเป็นรีเอเจนต์ที่ไวมากดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์ได้กับโลหะที่มีปริมาณน้อยมีขนาดเป็นไมโครกรัม ไตรโซนที่นำมาใช้ต้องบริสุทธิ์มาก (ชนิด AR.grade) เพราะไตรโซนถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายเกิดเป็นไตรฟีนิลไฮโอคาร์บาไดอะโซน ($S = C(N = C_6H_5)_2$) ที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะและไม่ละลายในสารละลายแอมโมเนียแต่ยังสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ให้สีเหลืองหรือน้ำตาล

ดังนั้นเราสามารถใช้อิทธิพลในการวิเคราะห์หาปริมาณไอออนของโลหะ โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายเพราะไตรโซนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะที่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เหมือนกับการทดลองที่ 11.1

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

สารละลายมาตรฐาน $PbCl_2$ เข้มข้น 100 ppm

สารละลายตัวอย่าง $PbCl_2$ (เข้มข้นประมาณ 5 ppm)

สารละลายผสมของแอมโมเนีย ไฮยาไนต์ - ซัลไฟท์เตรียมโดยใช้แอมโมเนียเข้มข้น 35 มล. และ 3 มล. ของ 10% KCN ผสมกันแล้วเจือจางให้เป็น 100 มล. หลังจากนั้นเติม 0.15 กรัมของ Na_2SO_3 เขย่าให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

สารละลาย HCl เจือจาง 1 M

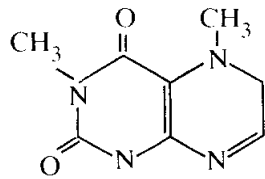
สารละลายไตรโซนเข้มข้น 0.005% ในคลอโรฟอร์ม จำนวน 100 มล.

ตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม

วิธีทดลอง

1. บีเปิด 10 มล. ของสารละลายตัวอย่างใส่ลงในกรวยแยกขนาด 150 มล.
2. เติม 75 มล. ของสารละลายผสม แอมโมเนีย - โซเดียมไฮดรอกไซด์ - ซัลไฟต์ ลงในกรวยแยก
3. ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่า pH = 9.5 (ใช้ pH - meter) โดยค่อย ๆ หยด 0.1 M HCl ทีละหยด (ข้อควรระวังไม่ควรทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดเพราะจะทำให้เกิดก๊าซ HCN ซึ่งเป็นอันตรายมาก)
4. เติม 7.5 มล. ของ 0.005% ของสารละลายไดโครโซนในคลอโรฟอร์ม
5. เติมตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม 17.5 มล.
6. เขย่ากรวยแยกเป็นเวลา 15 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น
7. แยกชั้นของคลอโรฟอร์มแล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 520 nm โดยใช้เครื่องมือสเปกโตรนิค 20
8. ทำกราฟมาตรฐานโดยใช้สารละลายมาตรฐาน $PbCl_2$ เข้มข้น 100 ppm เตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน (เข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm) จากนั้นทำการสกัดแล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงแบบเดียวกับการทดลองที่ 11.1
9. หาความเข้มข้นของตะกั่วในสารละลายตัวอย่างโดยการอ่านค่าความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐานที่ทดลองได้จากข้อ 8

การทดลองที่ 11.3 การหาปริมาณคาเฟอีนโดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย คาเฟอีนเป็นสารที่ละลายน้ำได้ มีสูตรโครงสร้างดังนี้



(1. 3. 7-trimethylxanthine)

เมื่อนำคาเฟอีนที่ละลายอยู่ในสารละลายเอเคเวียสมาสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์คลอโรฟอร์ม (CHCl_3) คาเฟอีนจะกระจายไปอยู่ในชั้นตัวทำละลายคลอโรฟอร์มได้ เพราะคาเฟอีนสามารถละลายในคลอโรฟอร์มได้ดีกว่าในน้ำ ในการสกัดเพียงครั้งเดียวจะทำให้มีคาเฟอีนเหลืออยู่ในชั้นน้ำได้บางส่วน ดังนั้นจึงต้องทำการสกัดหลายครั้งเพื่อให้แยกคาเฟอีนออกจากชั้นเอเคเวียสให้ได้มากที่สุดหรือเกือบสมบูรณ์ คาเฟอีนในสารละลายคลอโรฟอร์มจะสามารถดูดกลืนคลื่นแสงได้ที่ความยาวคลื่น 276.4 nm ดังนั้นเมื่อวัดค่าการดูดกลืนของสารละลายคาเฟอีนในคลอโรฟอร์มที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ก็สามารถสร้างกราฟมาตรฐานที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนกับปริมาณความเข้มข้นของคาเฟอีน ทำให้สามารถหาปริมาณคาเฟอีนในสารตัวอย่างที่สกัดได้โดยวิธีทาง Spectrophotometry

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. กรวยแยก (separatory funne)
2. ขวดวัดปริมาตร
3. บีเปด
4. hotplate
5. เครื่อง UV-VIS spectrophotometer ของ Shimadzu-190 ซีลิกาเซลล์

สารเคมีที่ใช้

1. คลอโรฟอร์ม
2. สารมาตรฐานคาเฟอีน
3. สารตัวอย่าง เช่น ใบชา, น้ำอัดลม ฯลฯ

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. ศึกษาวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย วิธีการสกัดแบบแบทช
2. หาปริมาณคาเฟอีนในสารตัวอย่าง ใบชา, กาแฟ หรือน้ำอัดลม โดยวิธีการสกัดด้วยคลอโรฟอร์มและวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรี

วิธีทดลอง

1. เตรียมสารละลายคาเฟอีน 10 ppm จำนวน 1000 มล. โดยชั่งคาเฟอีนมา 0.0100 กรัม และนำไปละลายในคลอโรฟอร์มที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยการกรองมาแล้วจนละลายหมด ถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มล. และเจือจางด้วยคลอโรฟอร์มจนถึงขีด

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานคาเฟอีนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันโดยปิเปตสารละลายมาตรฐานคาเฟอีน 10 ppm ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มล. จำนวน 6 ใบ ให้มีปริมาตรต่าง ๆ กันดังนี้คือ 0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 และ 25.0 มล. และเจือจางด้วยคลอโรฟอร์มจนถึงขีด

3. ต้มน้ำกลั่นจำนวน 150 มล. ในบีกเกอร์ให้เดือดนาน 5-10 นาที

4. ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของแข็งให้ชั่งสารตัวอย่างนั้นจำนวน 0.050 กรัม (น้ำหนักละเอียด) และถ่ายลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มล. แต่ถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลวให้ปิเปตมาจำนวน 5.0 มล. ถ่ายลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มล. เติมน้ำกลั่นที่ต้มไว้ในข้อ 3 ลงไปประมาณ 35-40 มล. ปิดปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟิวส์ นำสารละลายในบีกเกอร์ไปต้มต่ออีกประมาณ 3-5 นาที ตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เย็น ถ่ายสารละลายที่ได้ลงในขวดมาตรฐานขนาด 50.0 มล. (ในกรณีที่สารละลายขุ่นหรือมีตะกอนปนอยู่ ควรกรองผ่านกระดาษกรอง) เจือจางสารละลายที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

5. ปิเปตสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 4 จำนวน 5.0 มล. ลงในกรวยแยกขนาด 100 มล. ตามด้วยคลอโรฟอร์มจำนวน 10 มล. เขย่าสารละลายในกรวยแยกนาน 1 นาที ตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้แยกชั้น กรองสารละลายชั้นล่างผ่านกระดาษกรองที่ทำให้ชุ่มด้วยคลอโรฟอร์ม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.0 มล. เติมคลอโรฟอร์มอีก 10 มล. ลงในกรวยแยก และทำการเขย่าสารละลายในกรวยแยกอีกครั้งนาน 1 นาที หลังจากตั้งสารละลายในกรวยแยกทิ้งไว้จนแยกชั้นออกจากกันแล้ว ให้ถ่ายสารละลายชั้นล่างลงในขวดวัดปริมาตรใบเดิมและผ่านกระดาษกรองอันเดิม ล้างสารที่อาจค้างอยู่ที่กระดาษกรองแล้วกรองด้วยคลอโรฟอร์มจำนวนเล็กน้อย จนแน่ใจว่าไม่มีสารค้างอยู่ เจือจางสารละลายในขวดวัดปริมาตรให้พอดีขีดด้วยคลอโรฟอร์ม

6. ทำซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 5 อีกครั้งหนึ่ง
7. เปิดเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Shimadzu 190) โดยใช้หลอดทิวเชอริยมเป็นแหล่งกำเนิดคลื่นแสง
8. เติสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1 ลงในเซลล์ซิลิกาขนาด 1 ซม. (ต้องล้างเซลล์ด้วยสารละลายที่จะใส่ก่อน 2-3 ครั้ง) นำสารละลายในเซลล์ไปหา absorption spectrum โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นสารละลายอ้างอิงในช่วงความยาวคลื่น 400-200 นาโนเมตร หาความยาวคลื่นที่สารละลายคาแพอินมีการดูดกลืนคลื่นแสงมากที่สุด (λ_{max})
9. ตั้งความยาวคลื่นของเครื่องมือไว้ที่ λ_{max} ชั้น วัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 2 บันทึกค่าที่ได้และสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (A) บนแกน Y และค่าความเข้มข้นของสารละลายคาแพอิน (ppm) บนแกน X ซึ่งควรจะได้กราฟเส้นตรงผ่านจุดกำเนิดของกราฟ
10. วัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของสารละลายของสารตัวอย่างที่สกัดได้ จากข้อ 5 และข้อ 6 ที่ความยาวคลื่นเดียวกันนี้ นำค่าที่ได้ไปเทียบหาความเข้มข้นของคาแพอินจากกราฟที่ได้ในข้อ 9 (ถ้าค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของสารละลายตัวอย่างมีค่ามากเกินไป ควรนำสารละลายนั้นมาเจือจางด้วยคลอโรฟอร์มให้เหมาะสม)

หมายเหตุ

ในการทดลองนี้ ให้นักศึกษาเลือกสารตัวอย่างอย่างน้อย 2 ตัวอย่าง เพื่อเปรียบเทียบกัน

คำถาม

1. วิธีสกัดด้วยตัวทำละลาย มีข้อดีและข้อเสียในการวิเคราะห์อย่างไรบ้าง
2. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของสารระหว่างตัวทำละลายคู่หนึ่ง ๆ มีผลต่อการวิเคราะห์สารด้วยการสกัดหรือไม่ ถ้ามีจะมีผลอย่างไร
3. จงคำนวณหาปริมาณของคาแพอินในสารตัวอย่างเป็นร้อยละโดยปริมาตร หรือโดยน้ำหนักของสารตัวอย่างนั้น ๆ และเปรียบเทียบกับค่าที่ถูกต้อง (ถ้ามี)